

# **Darstellung, Reaktionen und Eigenschaften von 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-Komplexen des Eisens, Cobalts und Nickels**

Vom Fachbereich Chemie  
der  
Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur Markus Frey  
aus Lampertheim

Berichterstatter:	Prof. Dr. H.-F. Klein
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. J. J. Schneider
Tag der Einreichung:	30.05.2005
Tag der mündlichen Prüfung:	11.07.2005

Darmstadt 2005

D 17



Alptraum eines Elefanten

von Gary Larson

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Anorganische Chemie I, unter der Leitung von Prof. Dr. H.-F. Klein in der Zeit von Januar 2001 bis Februar 2005 angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden:

H.-F. Klein, M. Frey, S. Mao, „*Steering of Configuration by (2-Phosphanyl)-phenolato Ligands in Trimethylphosphane Iron Complexes*“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1516 – 1523.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie I und besonders Herrn Prof. Dr. H.-F. Klein für die stete Hilfsbereitschaft und wertvollen Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Einführung	1
1.2	Thiophenolatokomplexe des Eisens, Cobalts und Nickels	7
1.3	Der Stützligand Trimethylphosphin	10
1.4	Aufgabenstellung	11
<b>2</b>	<b>Neue Ergebnisse</b>	<b>12</b>
2.1	Die Prächelatsysteme 2-(Diphenylphosphino)-thiophenol und 2-(Diphenylphosphino)thioanisol	12
2.2	Synthese von 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-Eisen(II)-Komplexen	13
2.2.1	Darstellung von Hydrido-(2-diphenylphosphino)-thiophenolato- $[P,S]$ -tris(trimethylphosphin)eisen(II) ( <b>1</b> )	13
2.2.2	Umsetzung von <b>1</b> mit Kohlenmonoxid	19
2.2.3	Umsetzung von <b>1</b> mit <i>tert.</i> -Butylisonitril	27
2.2.4	Reaktion von <b>1</b> mit Iodmethan	34
2.2.5	Reaktion von <b>1</b> mit Brommethan	37
2.2.6	Umsetzung von Dicarbonyl-tris(trimethylphosphin)eisen(0) mit 2-(Diphenylphosphino)thiophenol	39
2.2.7	Umsetzung von Tris( <i>tert.</i> -butylisonitril)-bis(trimethylphosphin)-eisen(0) mit 2-(Diphenylphosphino)thiophenol	42
2.2.8	Darstellung des $[P,S]$ -Bischelateisen(II)-Komplexes <b>8</b>	43

2.3	Synthesen von 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato- [ <i>P,S</i> ]-cobaltkomplexen in den Oxidationsstufen +(I) bis +(III)	45
2.3.1	Darstellung von 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]- tris(trimethylphosphin)cobalt(I) ( <b>9</b> )	45
2.3.2	Austausch eines Phosphinliganden gegen Kohlenmonoxid	52
2.3.3	Umsetzung von <b>9</b> mit <i>tert.</i> -Butylisonitril	57
2.3.4	Reaktion von <b>9</b> mit Iodmethan	60
2.3.5	Synthese von Methyl-2-(diphenylphosphino)thiophenolato- [ <i>P,S</i> ]-bis(trimethylphosphin)cobalt(II) ( <b>13</b> )	61
2.3.6	Darstellung des [ <i>P,S</i> ]-Cobalt(II)-Bischelatkomplexes <b>14</b>	66
2.3.7	Synthese von Dimethyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato- [ <i>P,S</i> ]-bis(trimethylphosphin)cobalt(III) ( <b>15a, b</b> )	67
2.4	Synthesen von 2-(Diphenylphosphino)- thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]-nickel(II)-Komplexen	73
2.4.1	Darstellung der [ <i>P,S</i> ]-Hydridonickel(II)-Verbindungen <b>16</b> und <b>17</b>	73
2.4.2	Reaktion mit 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp)	79
2.4.3	Darstellung der [ <i>P,S</i> ]-Methylnickel(II)-Komplexe <b>18</b> und <b>19</b>	81
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>87</b>
3.1	Arbeitsweisen	87
3.2	Charakterisierung der Substanzen	87
3.2.1	Infrarotspektren	87
3.2.2	Kernresonanzspektren	88
3.2.3	Schmelz- und Zersetzungspunkte	88
3.2.4	Elementaranalysen	88

3.2.5	Röntgenstrukturanalysen	89
3.2.6	Massenspektren	89
3.3	Darstellung der verwendeten Edukte	89
3.3.1	Trimethylphosphin	89
3.3.2	Dichloro-bis(trimethylphosphin)eisen(II)	90
3.3.3	Tetrakis(trimethylphosphin)eisen(0)	90
3.3.4	Dimethyl-tetrakis(trimethylphosphin)eisen(II)	90
3.3.5	Dicarbonyl-tris(trimethylphosphin)eisen(0)	90
3.3.6	Tris( <i>tert.</i> -butylisonitril)-bis(trimethylphosphin)eisen(0)	91
3.3.7	Tetrakis(trimethylphosphin)cobalt(0)	91
3.3.8	Dichloro-tris(trimethylphosphin)cobalt(II)	91
3.3.9	Chloro-tris(trimethylphosphin)cobalt(I)	91
3.3.10	Methyl-tetrakis(trimethylphosphin)cobalt(I)	92
3.3.11	Dimethyl-tris(trimethylphosphin)cobalt(II)	92
3.3.12	Trimethyl-tris(trimethylphosphin)cobalt(III)	92
3.3.13	Chloro-dimethyl-tris(trimethylphosphin)cobalt(III)	92
3.3.14	Hydrido-tetrakis(trimethylphosphin)cobalt(I)	93
3.3.15	<i>trans</i> -Dichloro-bis(trimethylphosphin)nickel(II)	93
3.3.16	<i>trans</i> -Chloro(methyl)bis(trimethylphosphin)nickel(II)	93
3.3.17	Di- $\mu$ -methoxo-bis[ <i>cis</i> -methyl(trimethylphosphin)nickel(II)]	93
3.3.18	Dimethyl-tris(trimethylphosphin)nickel(II)	94
3.3.19	( $\eta^4$ -1,2:5,6-Cyclooctadien)bis(trimethylphosphin)nickel(0)	94
3.3.20	Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0)	94
3.4	Synthese der Liganden	94
3.4.1	2-(Diphenylphosphino)thiophenol	94

3.4.2	2-(Diphenylphosphino)thioanisol	95
3.5	Neue Komplexe	96
3.5.1	Allgemeine Versuchsvorschriften	96
3.5.2	Hydrido-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]- tristrimethylphosphin)eisen(II) ( <b>1</b> )	98
3.5.3	Hydrido(carbonyl)-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]-bis (trimethylphosphin)eisen(II) ( <b>2a, b</b> )	99
3.5.4	Hydrido( <i>tert.</i> -butylisonitril)-(2-diphenylphosphino)- thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]-bis(trimethylphosphin)eisen(II) ( <b>3a, b</b> )	101
3.5.5	Iodo-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]-tris- (trimethylphosphin)eisen(II) ( <b>4</b> )	102
3.5.6	Hydrido-(2-diphenylphosphino)thioanisol-[ <i>P,S</i> ]- tris- (trimethylphosphin)eisen(II)bromid ( <b>5</b> )	103
3.5.7	Bis(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]- (carbonyl)- trimethylphosphineisen(II) ( <b>6</b> )	104
3.5.8	<i>trans</i> -Bis(2-diphenylphosphino)-thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]- trimethylphosphineisen(II) ( <b>8</b> )	105
3.5.9	2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]-tris- (trimethylphosphin)cobalt(I) ( <b>9</b> )	106
3.5.10	2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]- (carbonyl)-bis- (trimethylphosphin)cobalt(I) ( <b>10</b> )	107
3.5.11	2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]-tris( <i>tert.</i> - butylisonitril)cobalt(I) ( <b>11</b> )	109
3.5.12	Iodo-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]-bis- (trimethylphosphin)cobalt(II) ( <b>12</b> )	110
3.5.13	Methyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[ <i>P,S</i> ]-bis- (trimethylphosphin)cobalt(II) ( <b>13</b> )	110

3.5.14	<i>trans</i> -Bis(2-diphenylphosphino)thiophenolato- <i>[P,S]</i> -trimethylphosphincobalt(II) ( <b>14</b> )	111
3.5.15	Dimethyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato- <i>[P,S]</i> -bis-(trimethylphosphin)cobalt(III) ( <b>15a, b</b> )	112
3.5.16	Hydrido-(2-diphenylphosphino)thiophenolato- <i>[P,S]</i> -bis-(trimethylphosphinnickel(II) ( <b>16</b> )	113
3.5.17	Hydrido-(2-diphenylphosphino)thiophenolato- <i>[P,S]</i> -(dppp)- <i>[P,P]</i> -nickel(II) ( <b>17</b> )	114
3.5.18	<i>trans</i> -Methyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato- <i>[P,S]</i> -trimethylphosphinnickel(II) ( <b>18</b> )	115
3.5.19	Methyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato- <i>[P,S]</i> -bis-(trimethylphosphin)nickel(II) ( <b>19</b> )	117
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>126</b>
<b>6</b>	<b>Dank</b>	<b>130</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	



## Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ar	Aryl
ax	axial
b	breit
ber.	berechnete Werte
BuLi	Butyllithium
Ch	Chelatphosphor
d	Dublett
dd	doppeltes Dublett
ddd	dreifaches Dublett
dddd	vierfaches Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
dt	Dublett von Triplets
d. Th.	der Theorie
dyn. Vak.	dynamisches Vakuum
EI	Elektronenstoßionisation
eq	äquatorial
Et	Ethyl
Ether	Diethylether
gef.	gefundene Werte
h	Stunde
Hal	Halogen
i. Vak.	unter vermindertem Druck
IR	Infrarot(spektroskopie)
J	Kopplungskonstante
m	mittelstark (IR); Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
min.	Minuten

ABKÜRZUNGEN
-------------

NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
q	Quartett
R	organischer Rest
s	stark (IR); Singulett (NMR)
Schmp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
t'	virtuelles Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
VEZ	Volumen einer Elementarzelle
vs	sehr stark
vw	sehr schwach
w	schwach
Z	Zahl der Moleküle pro asymmetrischer Einheit
Zers.	Zersetzungspunkt

# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

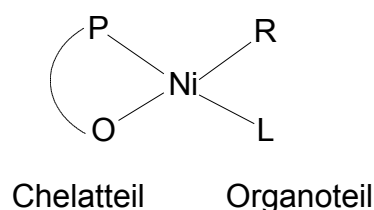
In der Chemie-Technik von Produktionsprozessen sowie in der präparativen Organischen Chemie gewinnen Übergangsmetall-katalysierte Prozesse immer mehr an Bedeutung. So sind neue Synthesewege ohne Katalysator kaum noch denkbar. Etwa zwei Drittel aller Industrie- und Feinchemikalien kommen zu irgendeinem Zeitpunkt mit einem Katalysator in Kontakt. Dabei werden in der Regel Substratmoleküle zuerst koordiniert und dann zur Reaktion miteinander gebracht. Ein wesentliches Merkmal des Metallzentrums im Katalysator ist seine Fähigkeit, stabile Oxidationsstufen anzunehmen, die es während der Reaktion durchläuft.

Neue Entwicklungen verlagern das Reaktionsgeschehen dabei in die homogene Phase, wenn die Aufgabe darin besteht, gegenüber heterogen katalysierten Reaktionen eine höhere Selektivität zu erreichen.<sup>[1]</sup> So wurde das ursprüngliche Ziegler-Natta-Verfahren<sup>[2]</sup> als heterogen katalysierter Prozess zur Polymerisation von Ethen durch die Entwicklung hochaktiver Metallocene,<sup>[3]</sup> welche eine homogene Reaktionsführung erlauben, abgelöst.

Neben den häufig verwendeten, sehr reaktiven Edelmetallkomplexen kommen zunehmend auch die preisgünstigeren Metalle der 3d-Reihe, wie beispielsweise Eisen, Cobalt oder Nickel, zum Einsatz.

Zu einem durch konsequente Weiterführung grundlegender Arbeiten von Wilke,<sup>[4]</sup> wurde der Shell Higher Olefin Process (SHOP)<sup>[5]</sup> der weltweit größten homogenkatalysierten Prozesse zur Oligomerisierung bzw. Polymerisation von Ethen mit über einer Mio. Jato entwickelt. Abb. 1.1 beschreibt die allgemeine Formel eines SHOP-aktiven Katalysators, bestehend aus einem Chelat- und

einem Organoteil eines quadratisch planar koordinierten Nickelzentrums. Der Organoteil dient zur Komplexstabilisierung und der Chelatteil übernimmt die Steuerung der Katalyse.



L = Neutralligand bzw.  
Substratmolekül

Abb. 1.1 Allgemeine Form eines SHOP-Katalysators

Ein typischer Vertreter einer Katalysatorvorstufe<sup>[6]</sup> **A** für den SHOP ist in Abb. 1.2 gezeigt. Als reaktive Teilchen werden Hydridonickel-[P,O]-Chelatkomplexe angenommen, konnten als solche aber noch nicht in Substanz isoliert werden. Der Gruppe um *Keim*<sup>[7,8]</sup> gelang es, eine solche, allerdings katalytisch inaktive, Hydridonickel-Spezies **B** röntgenographisch zu charakterisieren.

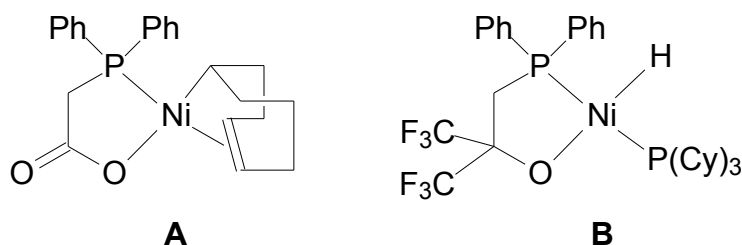


Abb. 1.2 Typischer Vertreter einer SHOP-Vorstufe **A** und Modellkatalysator **B**

Der postulierte Mechanismus des SHOP ist in Abb 1.3 als Reaktionszyklus dargestellt.

Der einleitende Schritt des Katalysezyklus generiert eine unterkoordinierte Hydridonickelspezies, die zur Koordination des Substratmoleküls Ethen befähigt ist. Die Insertion des Olefins führt zu einer Ethylnickel-Verbindung, die entweder erneut Ethen koordiniert und in die Nickel-Ethyl-Bindung insertiert, was zu einem Kettenwachstum führt oder aber unter  $\beta$ -H-Eliminierung ein endständiges Olefin abspaltet und die im ersten Reaktionsschritt gebildete

Hydridonickelspezies regeneriert.<sup>[9]</sup>

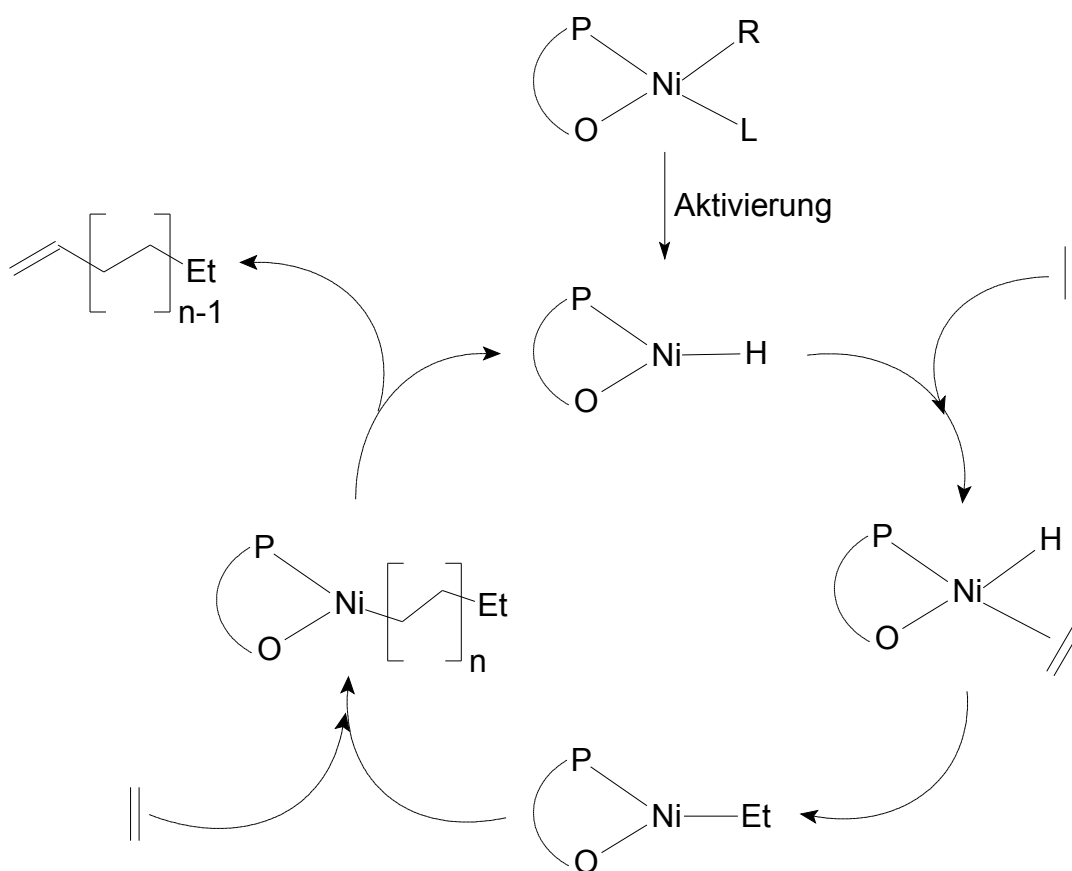


Abb. 1.3 Schematische Darstellung des postulierten SHOP

Die Erforschung neuer Katalysatorsysteme schreitet neben der Optimierung aktueller Prozesse stetig voran. Die chemische Industrie verlangt nach immer besserer Kontrolle der Eigenschaften der produzierten Oligo- bzw. Polymere, einer Erweiterung der Produktpalette durch neue hochaktive, selektive und gegenüber vielen funktionellen Gruppen toleranten Katalysatoren.

So kam es in den letzten Jahren zur Entdeckung neuer Katalysatoren auf der Basis später Übergangsmetalle der 3d-Reihe, die in Abb. 1.4 gezeigt sind. Die ersten Katalysatorsysteme von quadratisch planaren, kationischen mit Diimino-liganden gestützten Nickel(II)-Komplexen **C** beschrieben *Brookhart et al.*<sup>[10,11]</sup> Durch gezielte Weiterentwicklung dieser Systeme gelang es, strukturell ähnlich aufgebaute Diimino-Komplexe mit Eisen und Cobalt **D** als Zentralatom dar-

bei Metallocenen.<sup>[15]</sup>



Abb. 1.4 Diiminokatalysatorsysteme zur Oligo- bzw. Polymerisation von Ethen

über acht Mio. Jato ist die von *Otto Roelen* 1938 entdeckte Oxosynthese,<sup>[16]</sup>

Der von *Heck* und *Breslow* im Jahre 1961<sup>[17]</sup> vorgeschlagene Mechanismus der

In einem vorgelagerten Gleichgewicht wird durch Dissoziation von Kohlen-

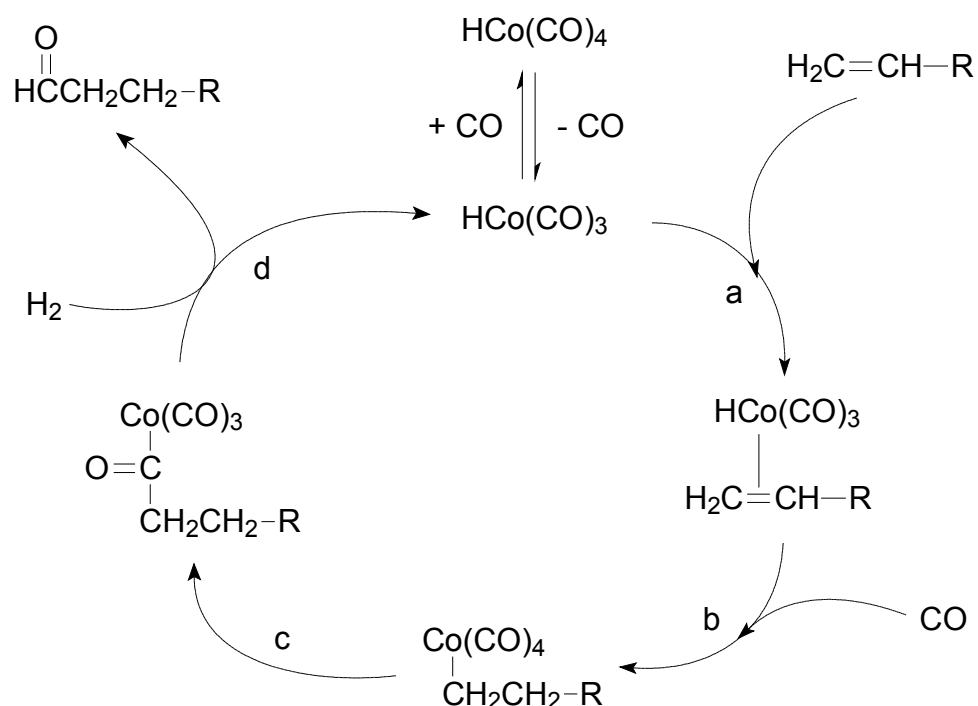


Abb. 1.5 Vorgeschlagener Mechanismus der Oxosynthese nach Heck und Breslow

In Schritt (a) erfolgt  $\pi$ -Koordination eines Olefins, welches in (b) bei gleichzeitiger Aufnahme eines Carbonylliganden in die Cobalthydrido-Funktion, unter Ausbildung einer Alkylcobalt-Spezies, insertiert. Der Alkylrest insertiert seinerseits in eine Cobaltcarbonyl-Bindung (c), wodurch sich eine Acylcobalt(I)-Verbindung bildet, welche mittels Infrarotspektroskopie sogar nachgewiesen werden konnte, die hydrogenolytisch den gewünschten Aldehyd abspaltet (d) und die aktive Katalysatorspezies regeneriert.

Die Verwendung von Trialkylphosphin gestützten Cobaltcarbonylkomplexen bzw. der Austausch von Cobalt gegen Rhodium, konnte den Anteil an linearen Aldehyden steigern.<sup>[18,19]</sup>

Um eine möglichst genaue Vorstellung von der Wirkungsweise von Katalysatoren zu bekommen, erscheint es sinnvoll, neue Liganden und Komplexe zu synthetisieren, die eine strukturelle Verwandtschaft mit bereits kommerziell eingesetzten Katalysatoren aufweisen und daher selbst als Modelle für neue Katalysatorsysteme anzusehen sind.<sup>[20]</sup>

So stellte die strukturelle Ähnlichkeit zwischen 2-(Diphenylphosphino)phenol und der für SHOP-Katalysatoren Verwendung findende Ligand Diphenylphosphinoessigsäure (Abb. 1.6) die Grundlage der Arbeiten von *Brand*, *Dal*, *Hetche* und *Mao* dar; die Synthese von SHOP-verwandten Modellsystemen.<sup>[21,22,23,24]</sup>

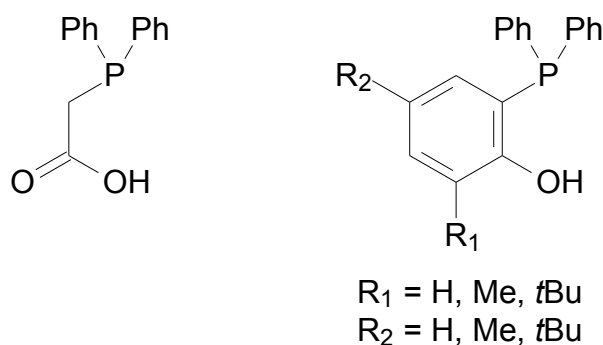


Abb. 1.6 Prächelatligenanden Diphenyl-phosphinoessigsäure und 2-(Diphenylphosphino)phenol

Erste, orientierende Versuche zur katalytischen Aktivität der von *Dal* und *Hetche* dargestellten  $[P,O]$ -Nickelchelatkomplexe zeigten bereits ohne zusätzliche Aktivierung durch MAO katalytisches Potenzial und sind damit gegenüber der in der Literatur sehr oft zu findenden Katalysator-MAO-Systeme als Einkomponenten-Katalysatoren zu bezeichnen.<sup>[25]</sup>

Somit stellt die vorliegende Arbeit, durch Verwendung des zum Phosphinophenol höheren Homologen 2-(Diphenylphosphino)thiophenol als Prächelatligenand, die logische Weiterführung der Arbeiten von *Brand*, *Dal*, *Hetche* und *Mao* dar. Die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Komplexe weisen deshalb Modellcharakter von homogenen Katalysatoren, nicht nur des SHOP-Typs auf.



## 1.2 Thiophenolatokomplexe des Eisens, Cobalts und Nickels

2-(Diphenylphosphino)thiophenol ist in der Literatur ein bereits gut untersuchtes Ligandsystem, jedoch findet man fast ausschließlich Verbindungen in Form von Bis- und Trischelatkomplexen der 3d-, 4d- und 5d-Metalle.<sup>[26,27,28,29]</sup>

Stabile Monochelatkomplexe sind hingegen wenig bekannt, die meisten von ihnen finden sich in der 4d- und 5d-Reihe. Als Beispiele seien hier stellvertretend die von *Dahlenburg* und *Dilworth* dargestellten Rhodium- und Iridium-[P,S]-Chelatkomplexe genannt, die in Abb. 1.7 gezeigt sind.<sup>[30,31]</sup>

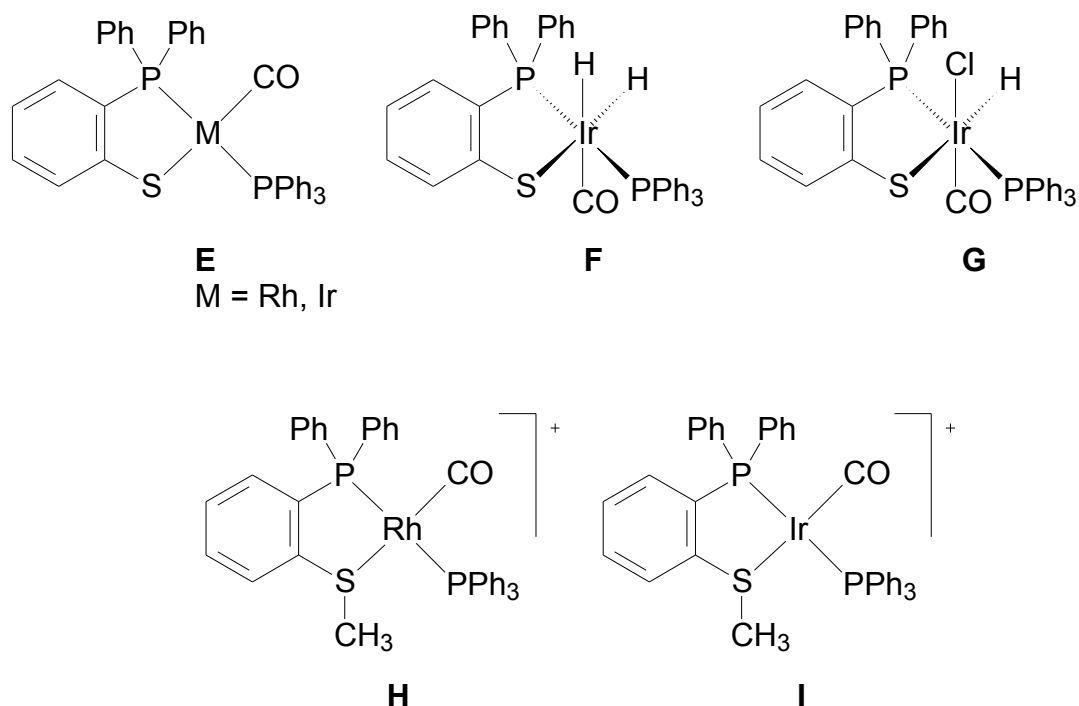


Abb. 1.7 Beispiele für Monochelat-[P,S]-Komplexe der 4d- und 5d-Reihe

Aus den quadratisch planaren Komplexen **E** lassen sich durch oxidative Addition von molekularem Wasserstoff bzw. Chlorwasserstoff die Komplexe **F** und **G** darstellen, die in cisoider Konfiguration bezüglich der addierten Teilchen erhalten werden. Die kationischen Komplexe **H** und **I** sind ebenfalls ausgehend von **E** mit Hilfe des reaktiven Methylierungsmittels  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]^+ [\text{BF}_4]^-$  zugänglich.

[*P,S*]-Monochelatkomplexe in ungewöhnlichen Oxidationsstufen wurden von *Levason et al.* synthetisiert.<sup>[32]</sup> Mitarbeitern dieser Gruppe gelang es, stabile [*P,S*]-Nickel(III)- und -palladium(IV)-Komplexe durch Oxidation mit Brom aus den entsprechenden niederwertigeren Vorstufen zu generieren (Abb. 1.8).

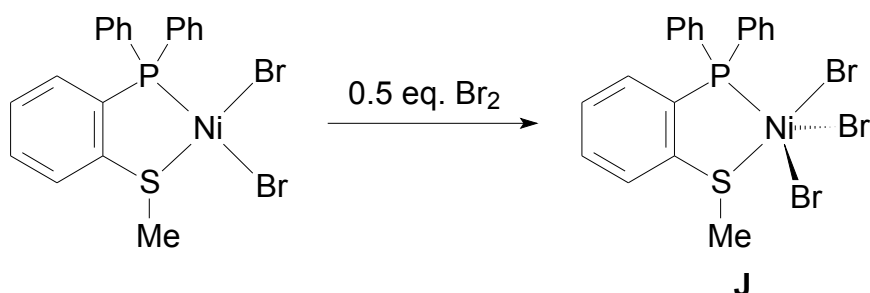


Abb. 1.8 Ungewöhnliche Oxidationsstufe: [*P,S*]-Nickel(III)

Um das bei der Darstellung von Phosphinothiophenolato-Komplexen auftretende Problem der Bis- bzw. Trischelatbildung zu unterdrücken, findet man in der Literatur sehr häufig Systeme mit Chelatliganden, die zwei und drei Thiophenolato-Donoren aufweisen (Abb. 1.9).

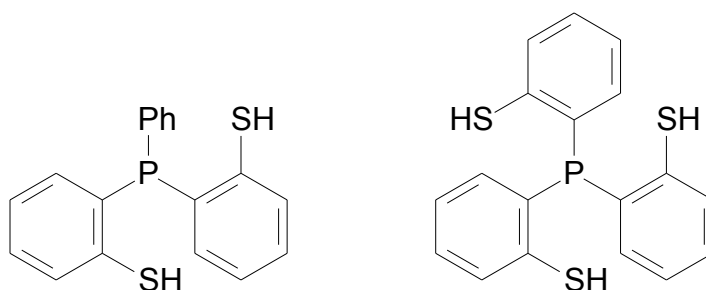
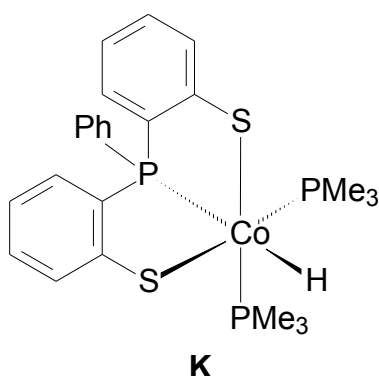


Abb. 1.9 Prächelatligenanden mit zwei (PSS) und drei (PSSS) Schwefeldonoratomen

Mit den in Abb. 1.9 gezeigten Liganden sind Verbindungen zugänglich, die mit dem zweizähligen Phosphinothiophenol nicht synthetisierbar sind. So konnte beispielsweise bei der Umsetzung von  $\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4$  mit dem PSS-Liganden, die Hydridocobalt(III)-Spezies **K** fassbar gemacht werden (Abb. 1.10).<sup>[33]</sup>

Abb. 1.10 Hydrido-[P,S,S]-Cobalt(III)-Komplex **K**

Auch mit dem PSSS-Liganden sind Komplexe mit seltenen Oxidationsstufen des Zentralatoms zugänglich.<sup>[34]</sup> *Koch* und *Münck* gelang die Darstellung eines auf elektrochemischem Wege reversibel schaltbaren [P,S,S,S]-Eisen(II)- bzw. -eisen(III)-Systems.<sup>[35]</sup>

Hinsichtlich katalytischer Untersuchungen von [P,S]-Chelatkomplexen finden sich in der Literatur kaum Informationen. Von *Brookhart* finden sich ähnliche Systeme auf Cobalt- und Nickelbasis,<sup>[36,37]</sup> die in Abb. 1.11 dargestellt sind.

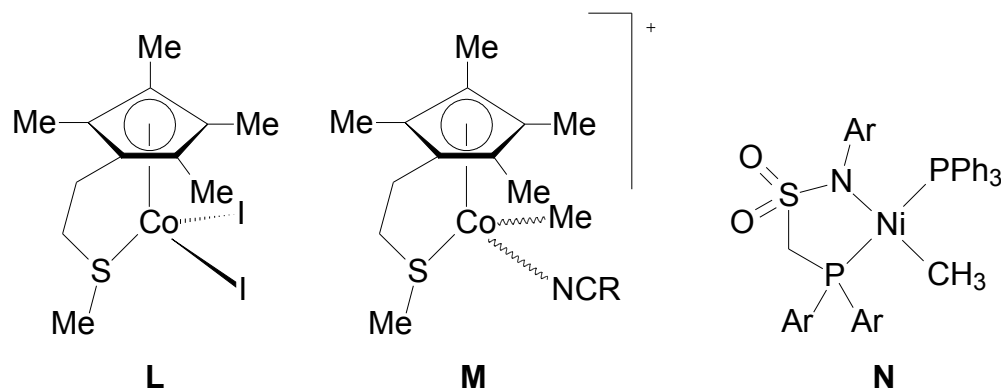


Abb. 1.11 Neuere Katalysatoren zur Ethen-Polymerisation

Die in Abb. 1.11 gezeigten Cobalt- und Nickelkomplexe zeigen hohe Aktivitäten gegenüber der Polymerisation von Ethen. Während Verbindung **L** noch mittels MAO aktiviert werden muss, fungieren der kationische Cobaltkomplex **M** und das Nickelsystem **N** als Einkomponenten-Katalysatoren.

### 1.3 Der Stützligand Trimethylphosphin

Triorganophosphine sind zur Stabilisierung von Metallzentren der d-Reihe bewährte Komplexliganden. Das einfachste Trialkylphosphin, das Trimethylphosphin, bringt gegenüber den gebräuchlichen Phosphinen aufgrund seines geringen sterischen Anspruches einige Vorteile mit sich. So erleichtert es beispielsweise durch seine hohe lokale Symmetrie die Auswertung spektroskopischer Daten (IR, NMR) von Komplexverbindungen.

Trimethylphosphin ist ein guter  $\sigma$ -Donor mit nur bei Bedarf ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften. Der Raumanspruch von Triorganophosphinen wird durch den sog. Tolman-Winkel beschrieben.<sup>[38]</sup> Dieser wird definiert durch den Öffnungswinkel eines Kegels mit der Spitze am Metall, der die *van der Waals*-Grenzen der Substituenten einhüllt. Das sterisch anspruchslose, basische und gegenüber elektronenreichen Metallzentren rückbindungsfähige Trimethylphosphin ist zur Besetzung kleinerer Koordinationslücken und Stabilisierung von niederen Oxidationsstufen und damit zum Abfangen von Intermediaten in Katalyseprozessen besonders gut geeignet.

## 1.4 Aufgabenstellung

Trimethylphosphin gestützte Diphenylphosphinophenolato-chelatkomplexe des Nickels zeigen ein Potenzial zur Oligomerisation von Ethen.<sup>[22,23]</sup>

Monochelat- $[P,S]$ -Komplexe mit Eisen, Cobalt und Nickel als Zentralatom sind in der Literatur wenig bekannt. Zur Reaktivität dieser Verbindungen, die als modifizierte SHOP-Katalysatoren aufgefasst werden können, findet man keinerlei Hinweise.

Die hier vorgelegte Arbeit beschäftigt sich daher mit folgenden Schwerpunkten:

- 1) Synthese neuer Trimethylphosphin gestützter 2-(Diphenylphosphino)-thiophenolato- $[P,S]$ -Komplexe des Eisens, Cobalts und Nickels
- 2) Charakterisierung der erhaltenen Spezies sowie die Erforschung ihrer Eigenschaften und charakteristischen Reaktionen
- 3) Strukturelle Untersuchungen an den bei der Synthese erhaltenen Einkristallen und Vergleich mit Lösungsspektren
- 4) Vergleich der  $[P,S]$ -Systeme mit den isoelektronischen  $[P,O]$ -Systemen
- 5) Verhalten gegenüber Ethen und Kohlenmonoxid unter Normalbedingungen

## 2 Neue Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die Synthesen und wichtigsten Eigenschaften, sowie Folgereaktionen von 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-Komplexen des Eisens, Cobalts und Nickels beschrieben.

### 2.1 Die Prächelatsysteme 2-(Diphenylphosphino)-thiophenol und 2-(Diphenylphosphino)-thioanisol

Da die beiden  $[P,S]$ -Liganden nach einer modifizierten Literaturvorschrift dargestellt wurden,<sup>[39,40]</sup> soll hier kurz auf deren Synthese eingegangen werden.

Die Darstellung von 2-(Diphenylphosphino)thiophenol gelingt durch *ortho*-Metallierung von Thiophenol mittels *n*-BuLi/TMEDA in Pentan. Durch Abfangreaktion mit Chlordiphenylphosphin und anschließende Hydrolyse mit Essigsäure erhält man das Phosphinothiophenol. Extraktion mit Toluol und Kristallisation des Rohprodukts aus Ethanol liefert das Produkt in 60 – 65 %iger Ausbeute.

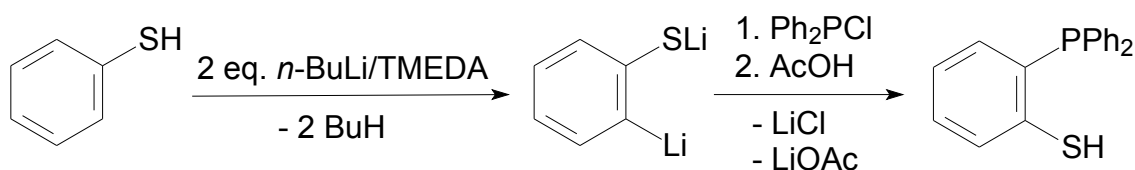


Abb. 2.1 Syntheseweg für 2-(Diphenylphosphino)thiophenol

Ein sehr einfacher Zugang zum Phosphinothioanisol steht durch Deprotonierung des Phosphinothiophenols mit *n*-BuLi und anschließende Umsetzung mit Mel zur Verfügung. Das Rohprodukt wird wie zuvor durch Extraktion mit Toluol und Kristallisation aus Ethanol aufgereinigt, und man erhält den Phosphinothioether in 80 – 85 %iger Ausbeute in Form farbloser Nadeln.

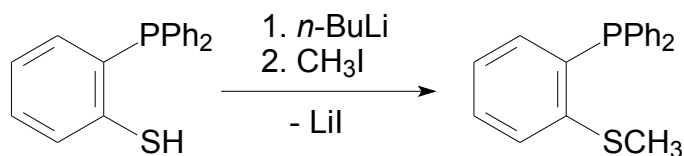


Abb. 2.2 Darstellung von 2-(Diphenylphosphino)thioanisol

## 2.2 Synthese von 2-(Diphenylphosphino)-thiophenolato-[*P,S*]-eisen(II)-Komplexen

### 2.2.1 Darstellung von Hydrido-(2-diphenylphosphino)-thiophenolato-[*P,S*]tris(trimethylphosphin)eisen(II) (1)

*Mao* konnte zeigen, dass sich *ortho*-Phosphinophenole an Tetrakis(trimethylphosphin)eisen(0) glatt unter Ausbildung von *fac*-Hydrido-Eisen(II)-[*P,O*]-Chelatkomplexen addieren lassen,<sup>[24]</sup> wobei Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit bei elektronenreicheren, alkylsubstituierten Phosphinophenolen zunahm. Demnach sollten sich die höheren Homologen, die *ortho*-Phosphinothiophenole, in gleicher Weise durch oxidative Addition an Eisen(0)-Zentren zu Hydrido-Eisen(II)-Komplexen umsetzen lassen. Darüber hinaus sollte nach dem von *Pearson* im Jahre 1963 entwickelten HSAB-Prinzip<sup>[41]</sup> der im Vergleich zum Sauerstoff wesentlich weichere Schwefel an elektronenreichen und somit ebenfalls weichen Metallzentren der späten d-Reihe zur Ausbildung stabilerer Komplexe befähigt sein.

### Synthese und Eigenschaften

2-(Diphenylphosphino)thiophenol reagiert mit stöchiometrischen Mengen Tetrakis(trimethylphosphin)eisen(0) in THF, Ether oder Pentan fast quantitativ zum roten Hydrido-Eisen-Komplex **1**, der nur aus gesättigten etherischen

Lösungen bei  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht werden kann. Nur wenige der zum Teil stark verwachsenen Kristallplättchen sind für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich. Das Produkt kann aber auch durch einmaliges Waschen mit wenig Pentan als analysenreines, rotes Pulver erhalten werden, welches an der Luft in trockenem Zustand einige Minuten, in Lösung jedoch nur wenige Sekunden stabil ist. Da die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Löslichkeit des Phosphinothiophenols im verwendeten Lösungsmittel abhängig ist, verläuft sie erwartungsgemäß in THF und Ether auch bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  rasch. In Pentan, das den  $[P,S]$ -Liganden nur schlecht zu lösen vermag, dauert die Reaktion bei Raumtemp. je nach Ansatzgröße zwischen 16 h und 30 h, wobei sich die Reaktion problemlos im 10 - 20 g Maßstab durchführen lässt.

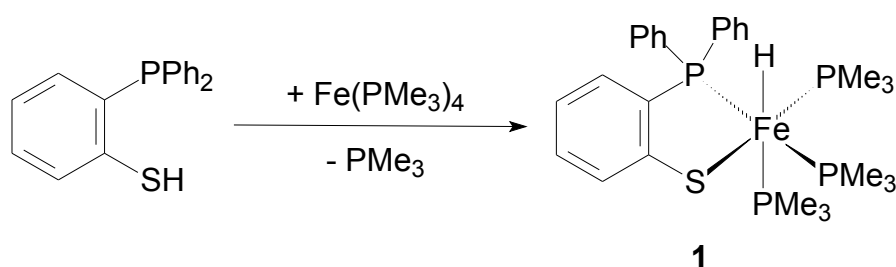
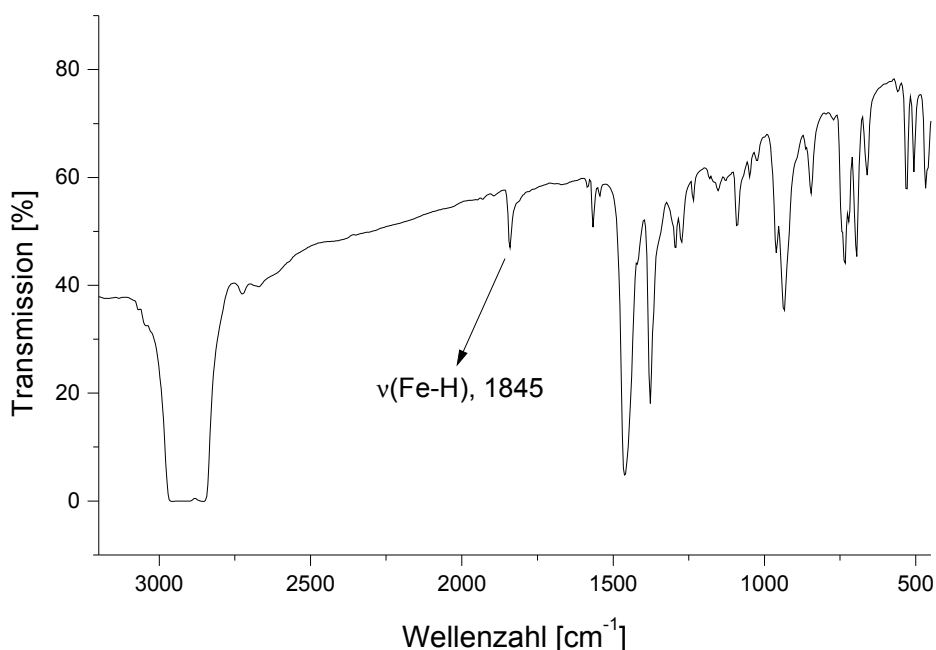


Abb. 2.3 Darstellung von Komplex 1

## Spektroskopische Untersuchungen

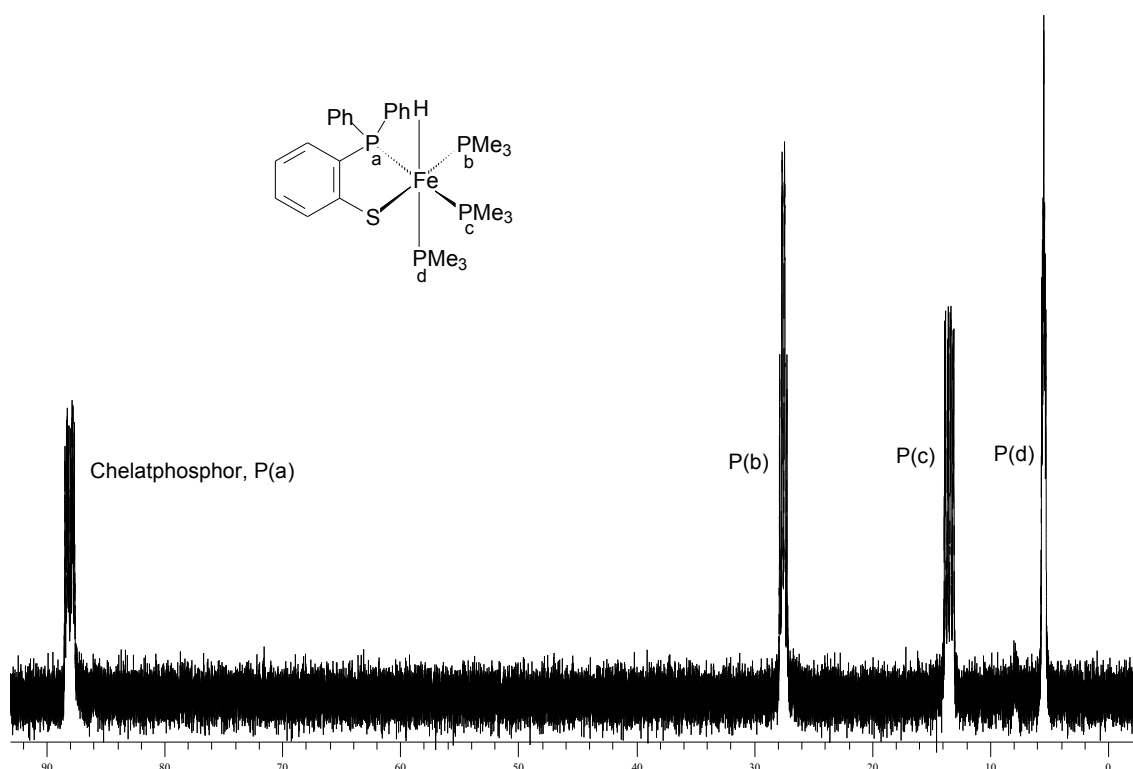
Das Vorhandensein der Hydridfunktion am Eisen lässt sich bereits im IR-Spektrum anhand der scharfen FeH-Valenzschwingungsbande bei  $1845\text{ cm}^{-1}$  erkennen (s. Abb. 2.4). Daneben zeigen sich noch die charakteristischen Banden des  $[P,S]$ -Liganden bei  $3052\text{ cm}^{-1}$  (C-H-Valenzschwingung) und  $1565\text{ cm}^{-1}$  (C-C-Gerütschwingung), sowie die stark ausgeprägte  $\rho_1$ -Bande des koordinierten Trimethylphosphins bei  $939\text{ cm}^{-1}$ .



Abb. 2.4 IR-Spektrum von Verbindung **1**

Die Koordinationsgeometrie von **1** lässt sich sowohl am  $^1\text{H}$ - als auch am  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ableiten. Im  $^1\text{H}$ -Spektrum zeigt sich die Hydridresonanz bei -12,9 ppm als vierfaches Dublett, aufgespalten von vier chemisch verschiedenen Phosphorkernen, was nur mit einer *facialen* Anordnung vereinbar ist. Die Signale der drei Trimethylphosphinliganden sind jeweils als scharfe Dubletts bei 0,91, 1,15 und 1,53 ppm zu erkennen und die Protonen des aromatischen Liganden liegen im Bereich von 6,31 bis 8,25 ppm.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt die *faciale* Konfiguration von **1** und zeigt die vier Phosphorresonanzen bei typischen Verschiebungen<sup>[24]</sup> jeweils als dreifaches Dublett. So liegt die Resonanz des Chelatphosphors bei 88,0 ppm, wohingegen die Signale der Trimethylphosphin-P-Kerne bei Werten von 27,6, 13,3 und 5,3 erkennbar sind (Abb. 2.5). Das Signal bei 13,3 ppm ist aufgrund seiner Kopplung von 95 Hz dem zum Chelatphosphor *trans*-ständigen Phosphinliganden zuzuordnen. Die übrigen P-P-Kopplungen liegen zwischen 13 und 48 Hz und entsprechen damit typischen Werten für *cis*-ständige Phosphordonoren.

Abb. 2.5  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1**

## Molekülstruktur von **1**

Ein roter, nadelförmiger Einkristall von **1** (0.50 mm x 0.36 mm x 0.08 mm), der aus Ether bei  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert wurde, wurde an der Luft mittels eines Zweikomponenten-Epoxidharz-Klebers auf der Spitze eines Glasfadens fixiert. Die Strukturlösung mit Hilfe Direkter und Fourier-Methoden gelang im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P21/c. Die Atome Fe, P, S, und C wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden mit Ausnahme des Fe-ständigen, welches rechnerisch verfeinert wurde, auf idealisierten Positionen mit isotropen Auslenkungsparametern fixiert. In den Tabellen 2.1 und 2.2 finden sich Angaben über ausgewählte Bindungslängen und -winkel, die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind tabellarisch im Anhang 7.1 gelistet. Nach der fertigen Strukturlösung ergab sich ein R1-Wert von 0,0591. Die Molekülstruktur und Atomnummerierung von **1** ist in Abb. 2.6 als ORTEP-Plot

dargestellt. Um die Koordinationsgeometrie besser erkennen zu können, sind das Eisen und die daran gebundenen Atome bzw. Liganden dunkelgrau hervorgehoben. Die an die Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

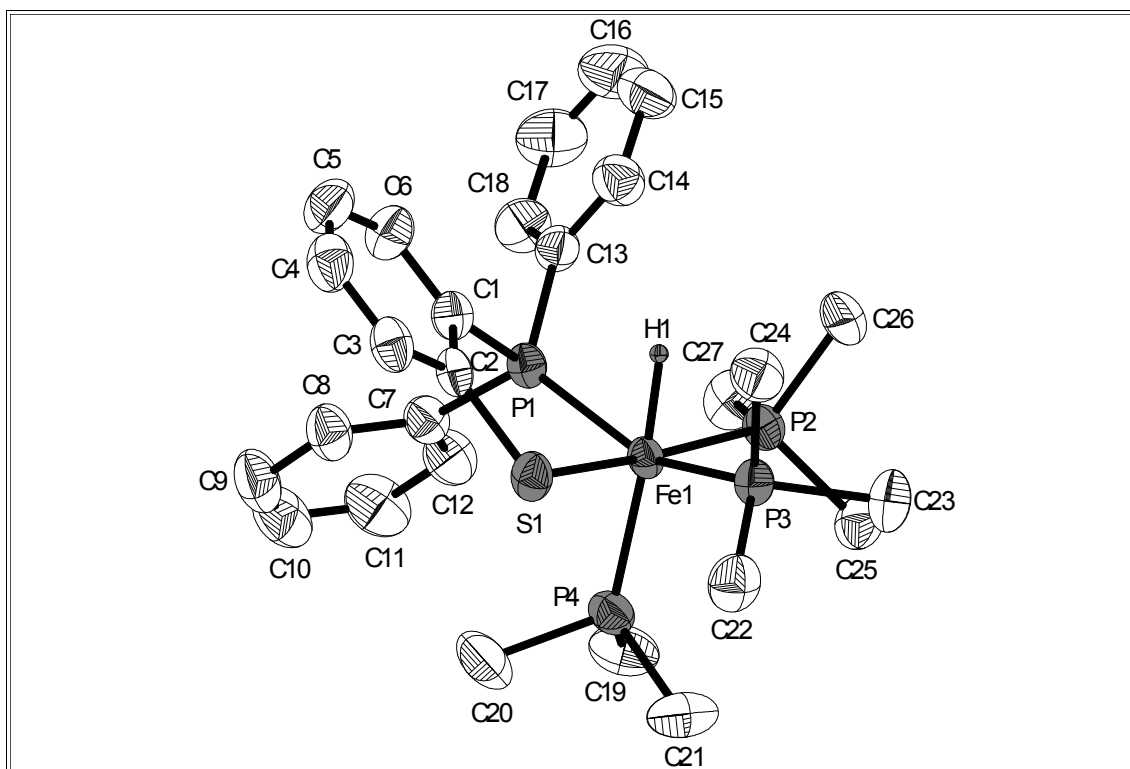


Abb. 2.6 ORTEP-Plot von 1

Abstand	[pm]	Abstand	[pm]
Fe1-H1	144,9(38)	Fe1-P2	219,9(2)
Fe1-S1	234,1(3)	Fe1-P3	223,5(1)
Fe1-P1	217,9(2)	Fe1-P4	225,2(3)

Tab. 2.1 Ausgewählte Bindungslängen von 1

## NEUE ERGEBNISSE

Winkel	[°]	Winkel	[°]
P1-Fe1-S1	83,35(4)	S1-Fe1-P2	172,63(4)
P1-Fe1-P3	147,70(4)	H1-Fe1-P4	175,27(141)
P1-Fe1-P4	104,46(4)	P2-Fe1-P4	95,63(4)
P1-Fe1-P2	98,72(4)	P3-Fe1-P4	103,63(4)

Tab. 2.2 Ausgewählte Bindungswinkel von **1**

In Abb. 2.6 lässt sich sehr gut die oktaedrische Koordination um das zentrale Eisenatom erkennen, und in Übereinstimmung mit den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigt sich auch im Einkristall die *faciale* Anordnung der drei Trimethylphosphinliganden. Der Beißwinkel P1-Fe1-S1 liegt mit  $83.4^\circ$  im Bereich ähnlicher Eisen(II)-[*P,X*]-Chelatkomplexe<sup>[24,42]</sup>. Die Winkelsumme im fünfgliedrigen Chelatring weicht mit knapp  $530^\circ$  von der idealen Geometrie ( $540^\circ$ ) ab, wodurch das Eisen über der Ebene P1-C1-C2-S1 zu liegen kommt. Hierfür zeichnet wohl der geringere Raumbedarf des Hydridliganden verantwortlich, der es den Phosphinliganden P3 und P4 ermöglicht, auf einen für sie sterisch günstigen Platz auszuweichen. Verdeutlicht wird dieser Befund durch die von der idealen Geometrie von  $90^\circ$  stark aufgeweiteten Winkel P1-Fe1-P4 von  $104,5^\circ$  und P3-Fe1-P4 von  $103,6^\circ$ , sowie der Winkel P1-Fe1-P3, der mit  $147,7^\circ$  weit von einer linearen Anordnung entfernt ist. Von dieser Verzerrung nahezu unbeeinflusst zeigt sich der Winkel S1-Fe1-P2, der mit  $172,6^\circ$  dem Idealwert gut entspricht. Während die Abstände P1-Fe1, P2-Fe1 und P3-Fe1 nur wenig von 220 pm abweichen, ist die Bindungslänge von P4 an das Eisen mit 225 pm durch den *trans*-Einfluss des Hydridliganden vergrößert. Der Abstand Fe1-H1 liegt mit 145 pm in einem Bereich, den man in der Literatur auch für andere Hydrido-Eisen-Komplexe findet<sup>[43,44]</sup>.

## Diskussion

2-(Diphenylphosphino)thiophenol reagiert unter oxidativer Addition mit  $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$  glatt zum Hydrido-Eisen(II)-Komplex **1**, der nur als *facial* konfiguriertes

Isomer vorliegt (s. Abb. 2.7). Sowohl in den NMR-Spektren als auch in der Molekülstruktur kann nur das *fac*-Isomer nachgewiesen werden, was im Einklang mit den Ergebnissen von Mao<sup>[24]</sup> steht.

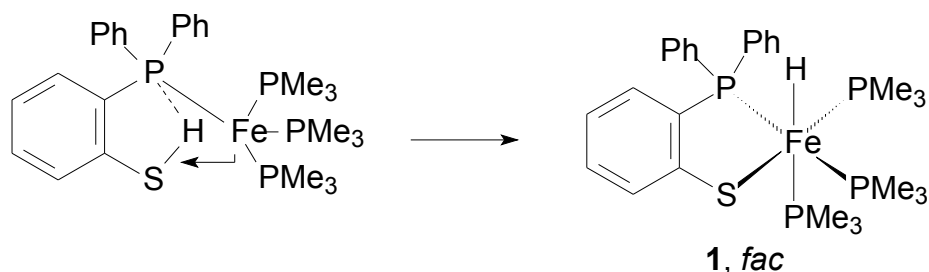


Abb. 2.7 Mechanismus der Bildung des *fac*-Isomers von **1**

Das legt den Schluss nahe, dass unter den möglichen *cisoiden* S-H-Stellungen bei der oxidativen Addition nur diejenige begünstigt ist, in der der Ligand in der *trans*-bisectionalen Konformation vorliegt. In dieser Konformation kann sich im Vergleich zur *cis*-bisectionalen Anordnung (Abb. 2.8) eine - wenn auch nur schwache - intramolekulare Wasserstoffbrücke S-H---P ausbilden. Eine von *Hetche* durchgeführte Kristallstrukturanalyse eines analogen Phosphinophenol-liganden bestätigte die *trans*-bisectionale Vorzugskonformation solcher Systeme.<sup>[45]</sup>

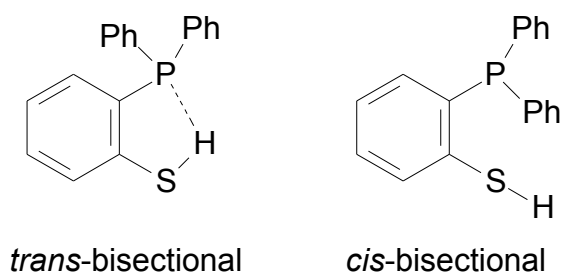


Abb. 2.8 Gegenüberstellung beider Konformationen des [P,S]-Liganden

## 2.2.2 Umsetzung von **1** mit Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid sollte als starker  $\pi$ -Akzeptorligand in der Lage sein, mindestens ein Trimethylphosphin zu verdrängen. Arbeiten von Mao<sup>[24]</sup> hatten gezeigt, dass

bei den, durch die Alkylsubstituenten am  $[P,O]$ -Ligandrückgrat, elektronenreichen Hydrido-Eisen(II)-Komplexen Monosubstitution zu erreichen war, wenn die Reaktion bei 1 bar CO-Druck durchgeführt wurde (Abb. 2.9).

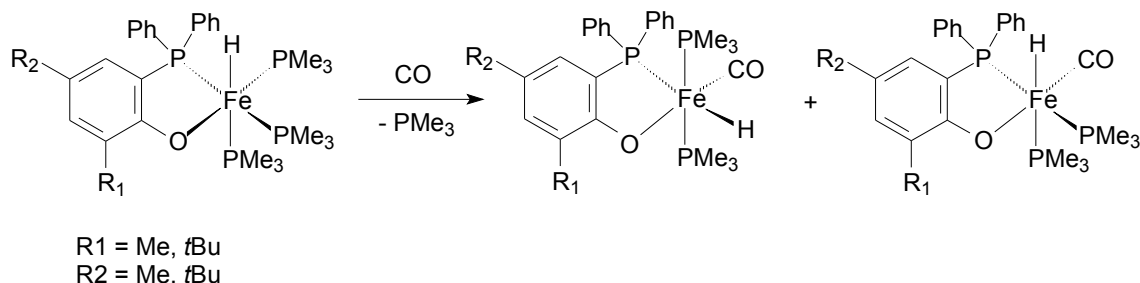


Abb. 2.9 Darstellung von Hydrido(carbonyl)- $[P,O]$ -Eisen(II)-Komplexen

Bei den unsubstituierten, elektronenärmeren Phosphinophenolato-Eisen(II)-Chelatkomplexen konnte jedoch keine Reaktion mit Kohlenmonoxid beobachtet werden (Abb. 2.10).

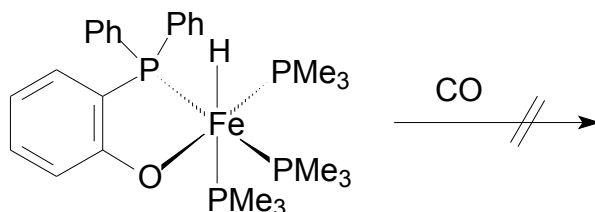


Abb. 2.10 Der unsubstituierte Hydrido- $[P,O]$ -Eisenkomplex reagiert nicht mit Kohlenmonoxid

Interessant ist die Fragestellung, ob statt der analogen Ligandsubstitution im  $[P,S]$ -System vielleicht eine Insertion in die Fe-H-Bindung beobachtbar ist, was formal zu einem Formylkomplex führte. Beispiele in der Literatur findet man hierfür vor allem in der 4d- und 5d-Reihe.<sup>[46,47,48]</sup>

## Synthese und Eigenschaften

Bei Raumtemp. reagiert **1** in THF oder Ether (sehr langsam in Pentan) unter CO-Atmosphäre zu den monosubstituierten Hydridocarbonyl-Komplexisomeren **2a** und **2b** (s. Abb. 2.11), die man nur zusammen aus Pentan bei Raumtemp. in

Form gelber bis bernsteinfarbener Würfel oder sehr dünnen Plättchen mit über 90 %iger Ausbeute kristallisieren kann. Die Kristalle sind über mehrere Wochen luftstabil und reflektieren das Tageslicht gelb und grünlich schimmernd.

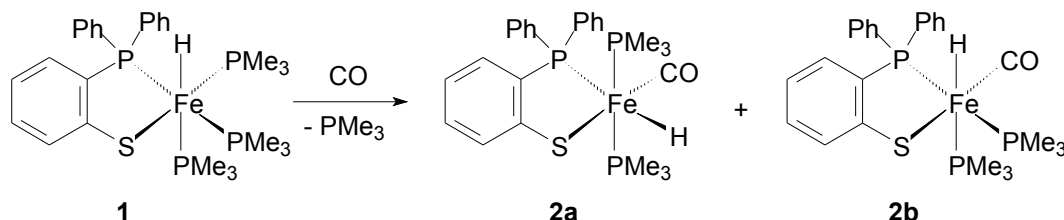


Abb. 2.11 Reaktionsschema zur Bildung von **2a** und **b**

## Spektroskopische Untersuchungen

Neben den typischen Banden des Phosphinothiophenols und des koordinierten Trimethylphosphins, zeigt die sehr starke Bande bei  $1891\text{ cm}^{-1}$  die Valenzschwingung eines terminalen Carbonylliganden an. Die FeH-Valenzschwingungsbande absorbiert bei  $1845\text{ cm}^{-1}$  mit hoher Intensität.

Bereits auf den ersten Blick zeigt sich das Vorliegen zweier Isomere von Komplex **2** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum anhand der beiden Hydridresonanzen bei  $-10,80$  (ddd, **2b**) und  $-9,90$  ppm (dt, **2a**) (s. Abb. 2.12), deren Intensitäten ein Verhältnis von 2:1 zugunsten von Verbindung **2a** aufweisen.

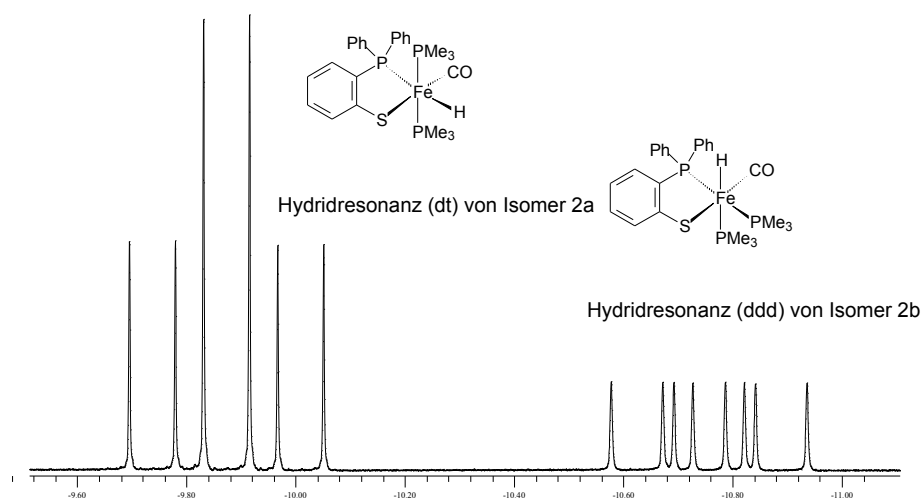


Abb. 2.12 Die Hydridresonanzen von **2a** und **b**

Unter der Annahme, dass der Carbonylligand aus thermodynamischen Gründen immer die *trans*-Position zum Chelatschwefel einnimmt, ergeben sich daraus zwingend die beiden in Abb. 2.11 dargestellten Strukturen von **2a** und **b**.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erkennt man ebenfalls die Signalsätze der beiden Isomere **2a** und **b** (s. Abb. 2.13). Der Chelatphosphor des dominanten Isomers **2a** wird durch das Triplett bei 84,5 ppm, verursacht durch die beiden zueinander *trans*-ständigen und damit isochronen Trimethylphosphinliganden (Dublett bei 13,9 ppm), angezeigt. Die Signale bei 93,1 (doppeltes Dublett des Chelatphosphorkerns), 18,7 (dd,  $\text{PMe}_3$  *trans* zum Chelatphosphor) und 3,6 ppm (dd,  $\text{PMe}_3$ ) können eindeutig dem Isomer **2b** zugeordnet werden.

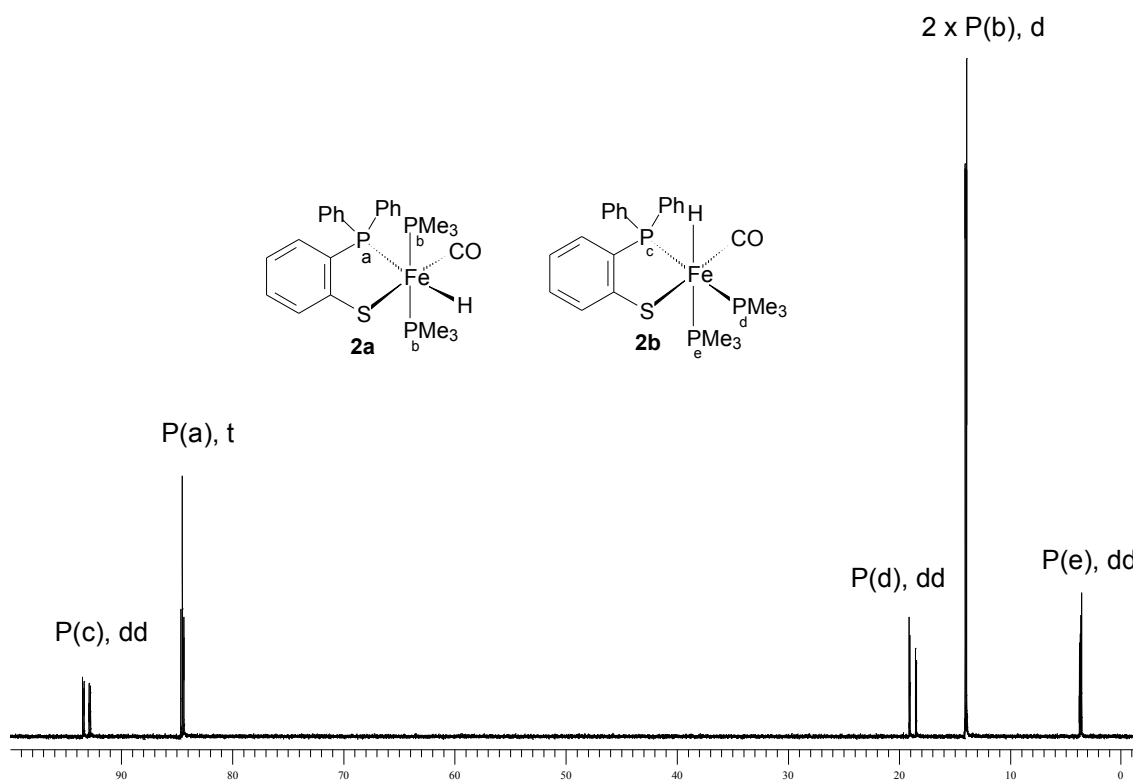


Abb. 2.13  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der beiden Isomere **2a** und **b**

Das Verhältnis von 2:1 für Isomer **2a** kann anhand der Integrale der beiden Chelatphosphorkerne P(a) und P(c) verifiziert werden.

Die Kerne der Carbonylkohlenstoffe beider Isomere werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als Multipletts bei 221,2 und 219,5 ppm detektiert.



## Molekülstruktur von **2a, b**

Zur Röntgenstrukturanalyse von **2a, b** wurde ein gelber, quaderförmiger Kristall (0.35 mm x 0.30 mm x 0.20 mm) mit Epoxidharz auf einem Glasfaden fixiert. Die Lösung der Struktur erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P121/n im monoklinen Kristallsystem. Die Atome Fe, S, P und C wurden anisotrop verfeinert. Bis auf den Hydridligand wurden alle H-Atome auf idealisierten Positionen fixiert. Die Strukturlösung ergab nach einer numerischen Absorptionskorrektur einen R1-Wert von 0,0520. Ausgewählte Bindungsparameter finden sich in den Tabellen 2.3 und 2.4 in dem Kapitel 2.2.3, in der Verb. **2a, b** und **3** in einer vergleichenden Übersicht dargestellt sind. Weitere Messdaten sind im Anhang 7.2 aufgeführt. In den nachfolgenden Abb. 2.14, 2.15, 2.16 und 2.17 sind die beiden Konstitutionsisomere **2a** und **b** mit ihrem jeweiligen Antipoden dargestellt. Auch hier ist die Koordinationssphäre um das Eisen dunkelgrau hervorgehoben.

In Verbindung **2a** erkennt man eine oktaedrische Koordination des Eisen-zentrums, in der die beiden *trans*-ständigen Phosphine P2 und P3 von P1 weg in Richtung des Hydridliganden verschoben sind, was man an dem Winkel P2-Fe1-P3 von 156° ablesen kann. Verdeutlicht wird diese Verzerrung durch die Winkel P2-Fe1-H51 von 74,4° bzw. P3-Fe1-H51 von 82°. Dies ist erklärbar durch den geringeren Raumbedarf des Hydridliganden, der die Phosphine P2 und P3 auf sterisch günstige Plätze ausweichen lässt. Die restlichen vier Ligandpositionen kommen der idealen Geometrie sehr nahe. So bilden P1-Fe1-H51 einen Winkel von 171,2° und S1-Fe1-C19 sogar einen von 175,5°. Die Winkelsumme im Chelatring beträgt fast 540°. Dieser ideale und somit planare Fünfring vergrößert dadurch den Beißwinkel P1-Fe1-S1 gegenüber **1** um vier Grad auf 87,4°.

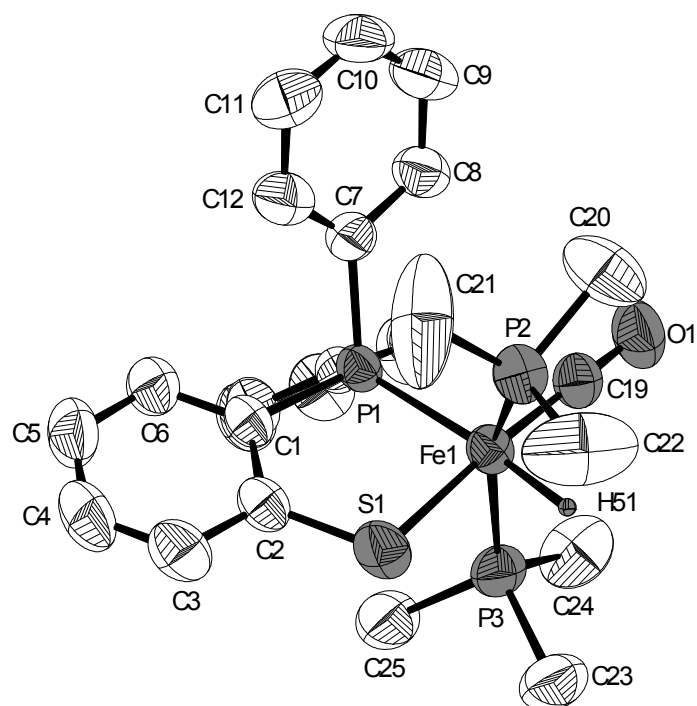


Abb. 2.14 ORTEP-Plot von **2a**, Enantiomer 1

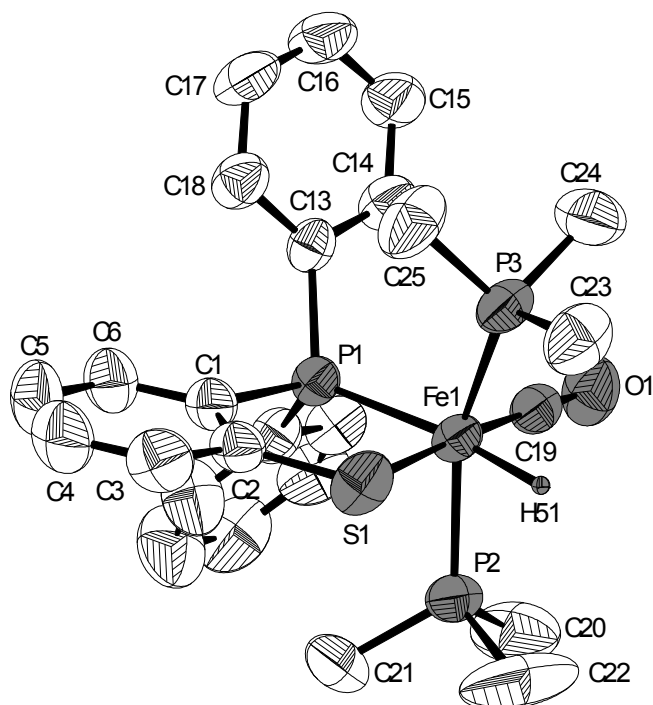


Abb. 2.15 ORTEP-Plot von **2a**, Enantiomer 2

Die Bindungslänge des Chelatphosphors P1 ist durch den *trans*-Einfluss des Hydrids auf 221,8 pm vergrößert. Der gleiche Effekt zeigt sich beim Schwefel, dessen Bindungsabstand durch die *trans*-ständige Carbonylgruppe bei 231,2 pm liegt. Die Liganden P2 und P3 liegen mit 221,2 pm und 222,0 pm im Bereich üblicher Bindungslängen. Die Bindungssituation des CO-Liganden entspricht einer terminalen Koordination. Der Abstand Fe1-C19 mit 171,2 pm spricht klar für eine Einfach- und der Abstand C19-O1 mit 116,6 pm eindeutig für eine Dreifachbindung. Die Bindungslänge des Hydrids H51 entspricht mit 148,3 pm den Erwartungen für Hydridoeisen(II)-Komplexe.

Auch in Verbindung **2b** (Abb. 2.16 und 2.17) sieht man eine schwache Verzerrung der oktaedrischen Koordination. Bedingt durch die *cis*-ständige Anordnung der Phosphinliganden P5 und P6 wird jedoch nur P6 in Richtung des Hydrids H52 verschoben, gut erkennbar am Winkel P4-Fe2-P6 mit 153°. Die beiden übrigen Winkel der *trans* zueinander stehenden Liganden liegen zwischen 167,8° und 178,2°, was der idealen Geometrie recht nahe kommt. Der Beißwinkel P4-Fe2-S2 beträgt 87,7° und stimmt mit dem von **2a** gut überein. Die Winkelsumme von 538,8° zeigt die Planarität des fünfgliedrigen Chelatrings an.

Unterschiede in den Bindungslängen spiegeln sich vor allem in den Abständen des Chelatphosphors P4 und des Phosphinliganden P5 zum Eisen wieder. Durch das Fehlen des *trans*-ständigen Hydridoliganden rückt der Bindungsabstand des Chelatphosphors P4 wieder unter 220 pm auf 217,4 pm. Der *trans*-Einfluss des Hydrids H52 auf P5 zeigt sich nicht so ausgeprägt wie in **2a**, hier wird der Abstand Fe2-P5 lediglich um 1,5 pm auf 223,5 pm vergrößert. Auch in **2b** liegt ein terminaler Carbonylligand vor, verdeutlicht durch die Bindungslängen Fe2-C44 von 172,5 pm und C44-O2 von 115,4 pm.

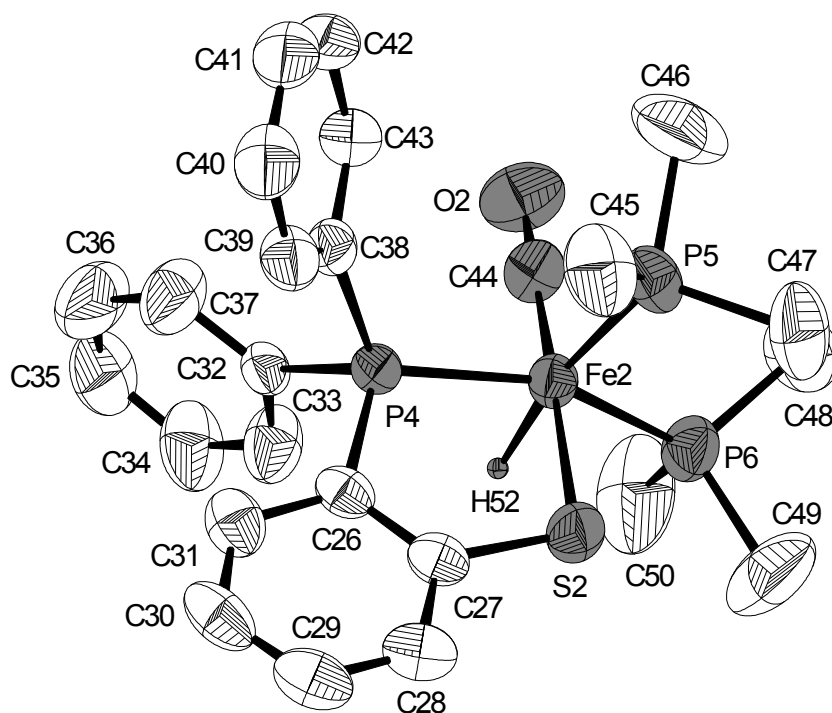


Abb. 2.16 ORTEP-Plot von **2b**, Enantiomer 1

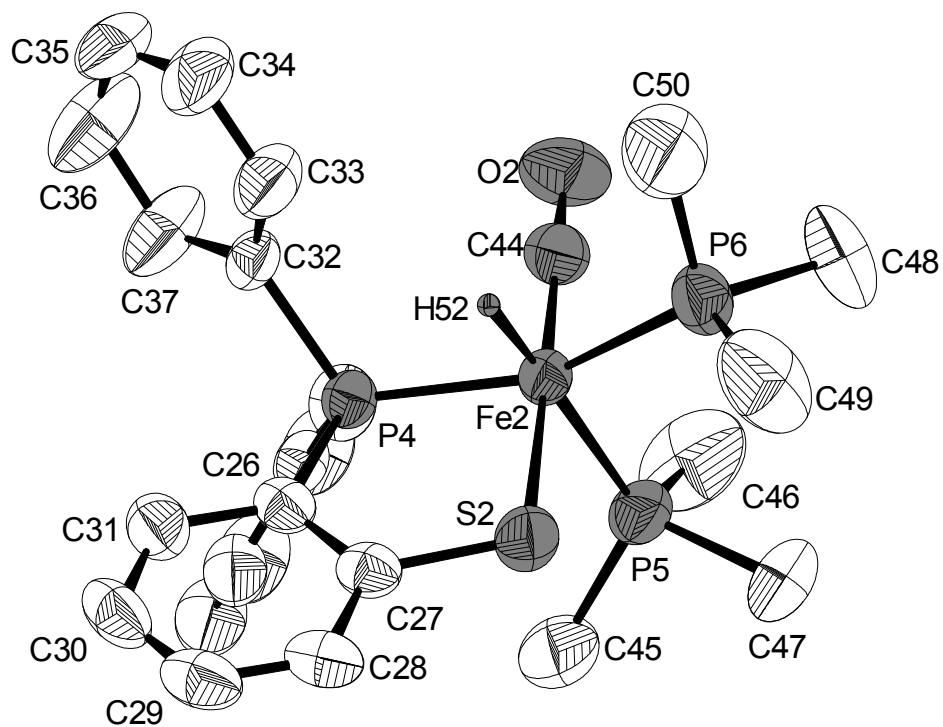


Abb. 2.17 ORTEP-Plot von **2b**, Enantiomer 2

## Diskussion

Unter milden Bedingungen führt die Reaktion von **1** mit Kohlenmonoxid durch selektive Verdrängung eines zum Schwefel *trans*-ständigen Trimethylphosphin-Liganden zu den Hydridocarbonylkomplexen **2a, b**, die in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Die Bildung dieser thermodynamisch stabilsten Produkte lässt sich durch den weichen Charakter des Schwefels erklären, der den starken *trans*-Einfluss des Carbonylliganden am besten zu kompensieren vermag.

Das Isomerenverhältnis ist lösungsmittelabhängig und liegt in THF mit 2:1 auf Seite des Isomers **2a**, welches zueinander *trans*-ständige Phosphinliganden aufweist. Die Wiederholung der NMR-Messung mit der selben Probe sechs Monate später zeigt das gleiche Verhältnis beider Isomeren. Die NMR-spektroskopische Untersuchung (THF) der aus Pentan gezüchteten Kristalle, die bei der Einkristallstrukturanalyse ein 1:1 Verhältnis aufwiesen, lieferte wiederum das schon zuvor für das Lösungsmittel THF gefundene Verhältnis von 2:1 für das *trans*-Phosphin-Isomer **2a**, was für eine rasche Gleichgewichtseinstellung in Lösung spricht.

Die gleichen Isomere fand auch Mao,<sup>[24]</sup> jedoch mit einem Verhältnis von 4:1, was auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften des [P,O]-Liganden zurückzuführen ist.

Für das Vorhandensein eines durch reversible Insertion in die Fe-H-Bindung gebildeten Formylkomplexes, was für Katalysereaktionen von entscheidender Bedeutung wäre, lässt sich kein Nachweis erbringen.

### 2.2.3 Umsetzung von **1** mit *tert.*-Butylisonitril

Das zum Kohlenmonoxid isoelektronische Isonitril sollte als starker  $\pi$ -Akzeptorligand gleichermaßen in der Lage sein, einen Trimethylphosphinliganden verdrängen zu können. Bei dieser Reaktion liegt das Hauptaugenmerk auf der Fragestellung, ob es nur zu einer Ligandsubstitution oder aber zu einer

anschließenden Insertion in die Fe-H-Bindung kommt, was in diesem Fall einen Imidokomplex zur Folge hätte.

## Synthese und Eigenschaften

Wie in Abb. 2.18 dargestellt, lässt sich Verbindung **1** bei Raumtemp. in THF mit einem Überschuss an *tert.*-Butylisonitril zu den monosubstituierten Hydrido-isonitrilkomplexen **3a**, **b** umsetzen, die man als gelbes, analysenreines Pulver in über 95 % Ausbeute erhält, welches mehrere Stunden an der Luft ohne Zersetzung gelagert werden kann. Kristallisieren lässt sich das Produkt aus gesättigten Pentanlösungen bei Raumtemp. in Form gelber, dünner Prismen, deren Luftstabilität aufgrund der geringeren Oberfläche der Kristalle auf mehrere Tage ansteigt.

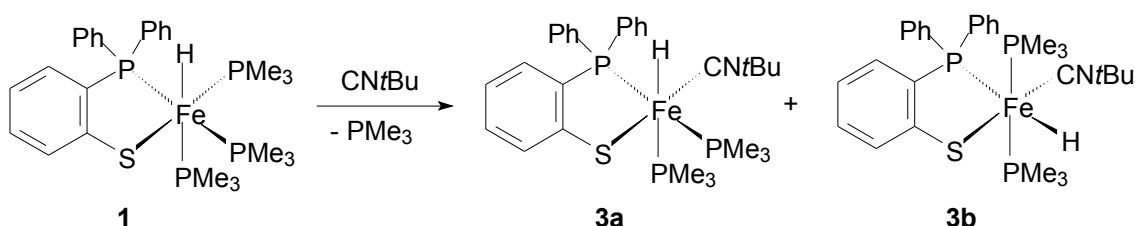


Abb. 2.18 Reaktionsschema zur Bildung von **3a** und **b**

Interessanterweise scheint nur das Isomer **3b** zu kristallisieren, da bei der röntgenographischen Untersuchung das Isomer **3a** nicht detektiert werden kann. Nur in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren finden sich eindeutige Hinweise für beide Isomere.

## Spektroskopische Untersuchungen

Die erfolgreiche Umsetzung von **1** mit *tert.*-Butylisonitril lässt sich anhand des IR-Spektrums leicht verifizieren. So erkennt man neben den Valenz-

schwingungsbanden des Phosphinothiophenols bei 3057 und 1558  $\text{cm}^{-1}$  (C-H- und C-C-Schwingung) und koordiniertem Trimethylphosphin ( $\rho_1$  bei 949  $\text{cm}^{-1}$ ), die sehr breite Bande der CN-Valenzschwingung bei 2060, was typischen Werten für terminale Isonitrilliganden entspricht, und die etwas verbreiterte Eisen-Hydrid-Valenzschwingung bei 1834  $\text{cm}^{-1}$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bieten die beiden Hydridresonanzen bei -9,75 ppm (dt) und -11,5 ppm (ddd) die beste Möglichkeit zur Interpretation der Konstitution beider Isomere, sowie zur Bestimmung deren Verhältnis, welches sich durch Integration auf 3:1 für Isomer **3a** bestimmen lässt. In Abb. 2.19 ist der Ausschnitt des Spektrums mit den beiden Hydridresonanzen zu sehen.

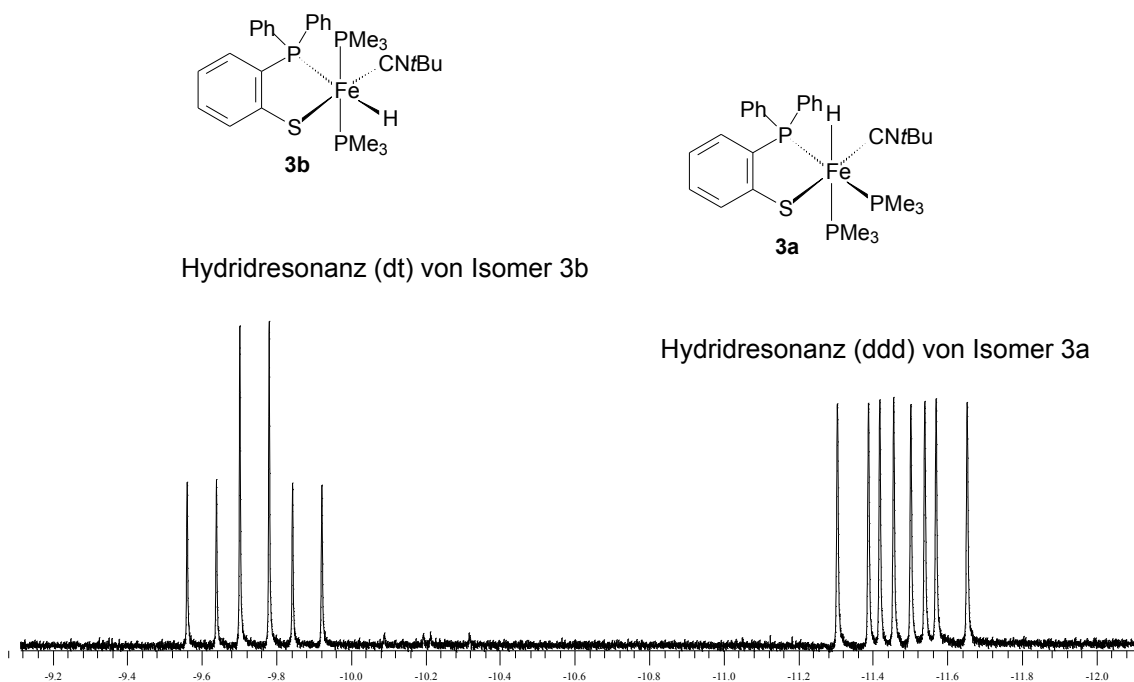


Abb. 2.19 Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Komplex **3**

Auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt in Übereinstimmung mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten das Vorhandensein der beiden Isomere **3a** und **b**. Die beiden Signalsätze lassen sich, wie in Abb. 2.20 gezeigt, eindeutig zuordnen. Die in Verbindung **3b** *trans*-ständigen und damit chemisch äquivalenten Trimethylphosphinliganden sind als Dublett bei 16,6 ppm zu erkennen. Sie spalten die Resonanz des Chelatphosphorkerns in ein Triplett bei 85,5 ppm auf. Der

Chelatphosphor von **3a** wird durch das doppelte Dublett bei 95,2 ppm mit einer großen Kopplung von 120 Hz, verursacht durch den Kern des in der *trans*-Position befindlichen Trimethylphosphinliganden  $P_b$ , angezeigt. Der zu den beiden Phosphinliganden  $P_a$  und  $P_b$  *cis*-ständige Trimethylphosphinligand  $P_c$  ist als doppeltes Dublett bei 6,9 ppm zu sehen.

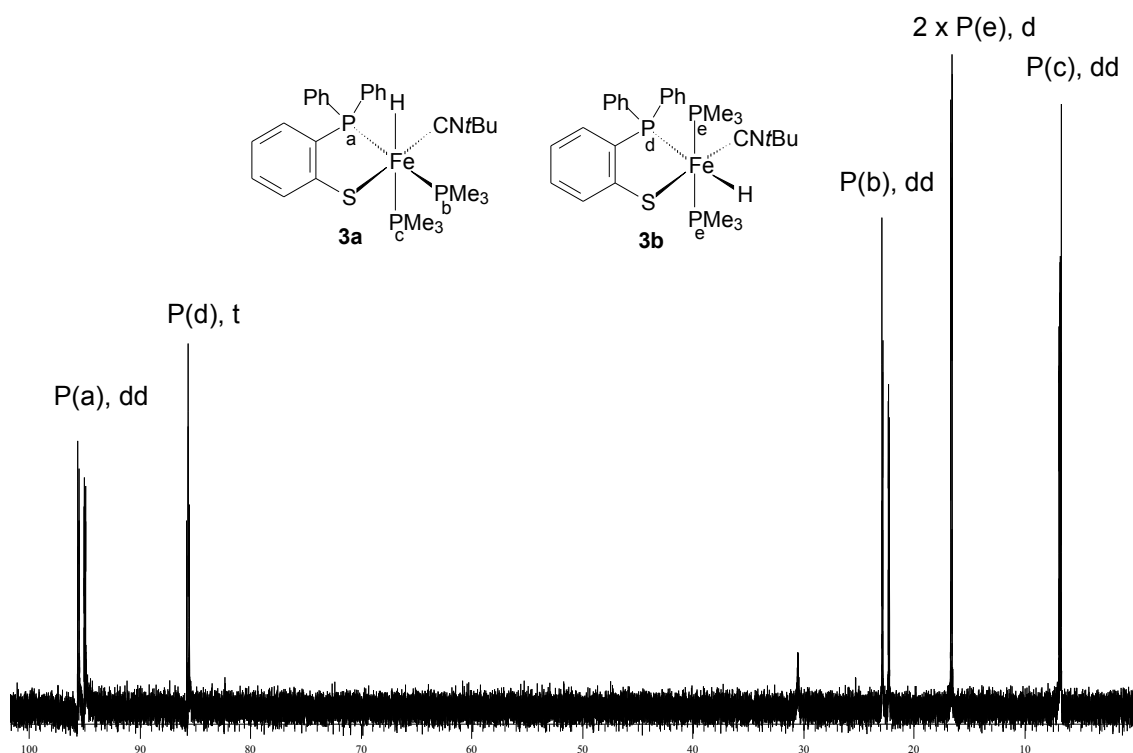


Abb. 2.20  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **3a**, **b**

## Molekülstruktur von **3b**

Die Strukturbestimmung von **3b** erfolgte an einem gelben Plättchen (0.50 mm x 0.50 mm x 0.10 mm), welches mittels eines Zwei-Komponenten-Klebers auf einem Glasfaden angebracht wurde. Die Lösung der Molekülstruktur gelang in der Raumgruppe P21 im monoklinen Kristallsystem. Alle Wasserstoffatome bis auf das eisenständige Hydrid, dessen Position sich rechnerisch verfeinern ließ, wurden mit isotropen Temperaturfaktoren fixiert. Die anderen Atome der asymmetrischen Einheit wurden anisotrop verfeinert. Nach vollständiger Lösung der



Kristallstruktur ergab sich ein R1-Wert von 0,0540. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen 2.3 und 2.4, in die auch der besseren Vergleichbarkeit halber die Verbindungen **2a**, **b** aufgenommen wurden. Weitere Angaben zur Messung sowie Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren und Bindungsparameter sind in den Tabellen 7.3 im Anhang aufgeführt.

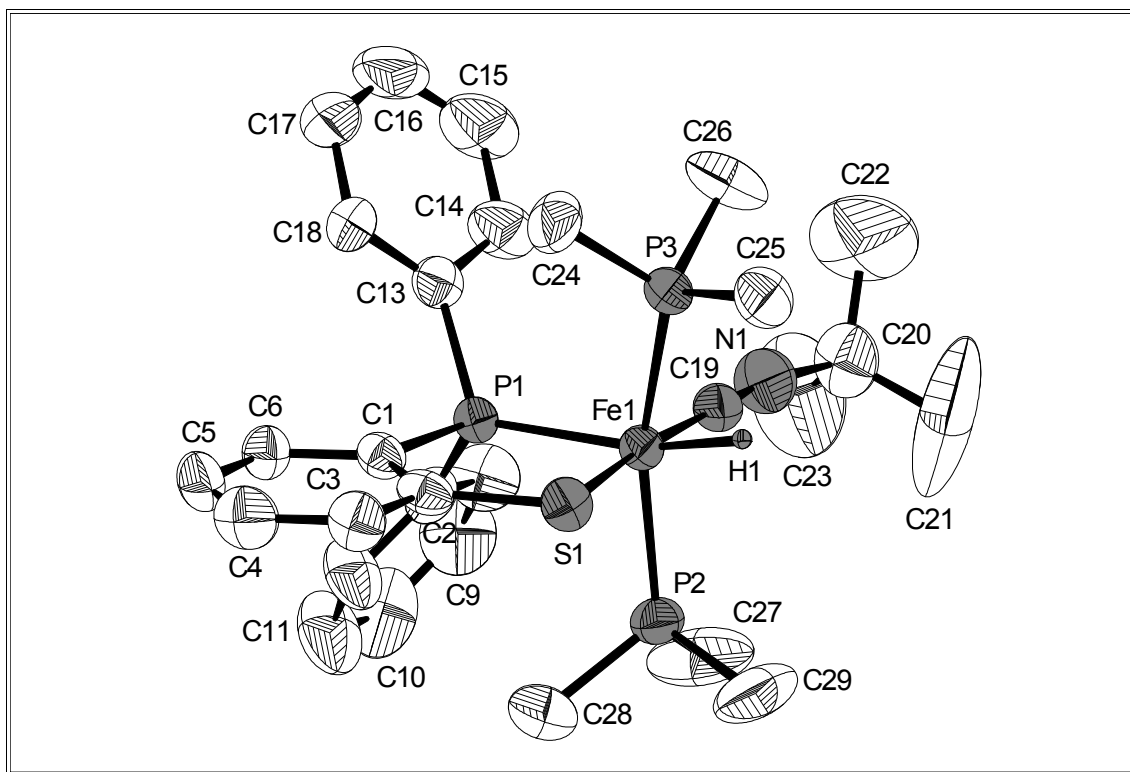


Abb. 2.21 ORTEP-Plot von **3b**

Wie bei den Hydridocarbonyl-Verbindungen **2a**, **b** erkennt man auch in Abb. 2.21 eine leichte Verzerrung des Oktaeders, hauptsächlich bedingt durch den sehr kleinen Winkel von  $65,8^\circ$ , den H1, Fe1 und P3 einschließen. Die axialen Winkel P1-Fe1-H1 und P2-Fe1-P3 weichen mit  $164,1^\circ$  bzw.  $160,9^\circ$  etwas von der Idealgeometrie ab, wohingegen die Achse S1-Fe1-C19 mit  $172,1^\circ$  dem idealen Wert von  $180^\circ$  sehr nahe ist. Der Beißwinkel stimmt mit  $87,9^\circ$  fast exakt mit denen der Komplexe **2a**, **b** überein und liegt im Bereich literaturbekannter Komplexe<sup>[44]</sup>. Die Planarität des fünfgliedrigen Chelatrings kann anhand dessen Winkelsumme von exakt  $540,0^\circ$  verifiziert werden.

Auch bei der Betrachtung der Bindungslängen sind die Verbindungen **2a**, **b** sehr aufschlussreich. Die Fe1-P-Abstände liegen mit 219,5 - 221,5 pm in der gleichen Größenordnung. Auffällige Unterschiede zeigen sich in der Bindungslänge Fe1-H1, die mit 143,3 pm etwa 5 pm kürzer ausfällt, sowie im Abstand Fe1-C19, der um ca. 6 - 7 pm gegenüber dem in den Verbindungen **2a**, **b** vorhandenen isoelektronischen Carbonylliganden größer ist. Hier zeigt sich vor allem der durch die *tert.*-Butylgruppe verursachte starke positive induktive Effekt, der das  $\pi$ -Akzeptorvermögen gegenüber dem unsubstituierten Kohlenmonoxid spürbar herabsetzt. Der daraus resultierende schwächere *trans*-Einfluss des Isonitrils auf den Schwefel spiegelt sich in der um zwei pm verkürzten Bindungslänge Fe1-S1 von 229,7 pm wieder. Dass es sich um einen terminalen Isonitrilliganden mit C-N-Dreifachbindung handelt, zeigt die Bindungslänge C19-N1 von 115,3 pm an. Eine eventuell vorliegende, durch Mesomerie verursachte, carbenartige Bindungssituation kann somit ausgeschlossen werden. Bestätigt wird dies durch Vergleich der entsprechenden Bindungslänge mit einer von Beck<sup>[49]</sup> dargestellten Komplexverbindung (Abb. 2.22), in der eine *tert.*-butylsubstituierte Iminogruppe enthalten ist, deren C-N-Doppelbindung mit 124,3 pm angegeben ist.

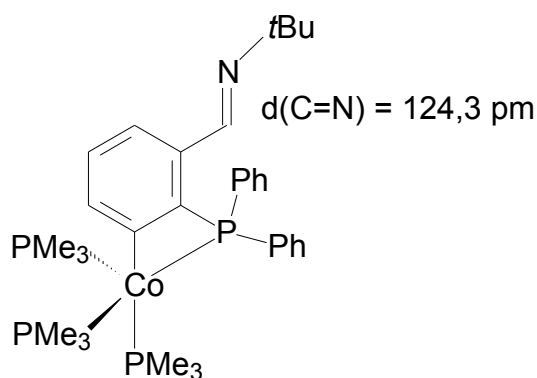


Abb. 2.22 C-N-Bindungslänge eines *tert.*-Butyliminorestes

## NEUE ERGEBNISSE

Abstand <b>2a</b>	[pm]	Abstand <b>2b</b>	[pm]	Abstand <b>3b</b>	[pm]
Fe1-H51	148,3(37)	Fe2-H52	148,1(31)	Fe1-H1	143,3(37)
Fe1-P1	221,8(2)	Fe2-P4	217,4(3)	Fe1-P1	219,5(1)
Fe1-P2	221,2(1)	Fe2-P5	223,5(1)	Fe1-P2	221,4(3)
Fe1-P3	222,0(2)	Fe2-P6	221,6(5)	Fe1-P3	221,5(2)
Fe1-S1	231,2(8)	Fe2-S2	231,8(8)	Fe1-S1	229,7(2)
Fe1-C19	171,2(8)	Fe2-C44	172,5(7)	Fe1-C19	178,9(7)
C19-O1	116,6(7)	C44-O2	115,4(6)	C19-N1	115,3(9)

Tab. 2.3 Ausgewählte Bindungslängen von **2a**, **b** und **3b**

Winkel <b>2a</b>	[°]	Winkel <b>2b</b>	[°]	Winkel <b>3b</b>	[°]
P1-Fe1-S1	87,35	P4-Fe2-S2	87,74	P1-Fe1-S1	87,9
S1-Fe1-C19	175,49	S2-Fe2-C44	178,21	S1-Fe1-C19	172,1
P2-Fe1-P3	155,93	P4-Fe2-P6	153,03	P2-Fe1-P3	160,89
P1-Fe1-P2	101,76	P4-Fe2-P5	104,87	P1-Fe1-P2	98,73
P1-Fe1-P3	100,99	P5-Fe2-P6	101,92	P1-Fe1-P3	98,87
P1-Fe1-C19	97,16	P4-Fe2-C44	91,85	P1-Fe1-C19	100,01
S1-Fe1-P2	87,41	S2-Fe2-P5	85,96	S1-Fe1-P3	86,11
S1-Fe1-P3	85,88	S2-Fe2-P6	91,08	S1-Fe1-P2	87,12
P2-Fe1-C19	91,57	P5-Fe2-C44	95,84	P2-Fe1-C19	91,67
P3-Fe1-C19	93,31	P6-Fe2-C44	88,5	P3-Fe1-C19	92,58

Tab. 2.4 Ausgewählte Bindungswinkel von **2a**, **b** und **3**

## Diskussion

Auch mit dem zum Kohlenmonoxid isoelektronischen *tert.*-Butylisonitril lässt sich **1** unter sehr milden Bedingungen selektiv in den monosubstituierten Hydridoisonitril-Komplex **3** umwandeln, der in zwei konstitutionsisomeren Formen auftritt. Im Unterschied zu **2** konnte bei **3** nur ein Isomer bei der Einkristallstrukturanalyse gefunden werden. Man muss also davon ausgehen, dass dieses, mit *trans*-ständigen Trimethylphosphin-Liganden, Isomer **3b** das

bevorzugte Kristallisationsprodukt ist, jedoch kann das Vorhandensein von Kristallen des Isomers **3a** nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, da in Lösung (THF) dieses *cis*-Isomer **3a** mit etwa 3:1 überwiegt. Auch **3a, b** unterliegen einem sich rasch einstellenden Isomerisationsgleichgewicht, da auch die Kristalle des reinen *trans*-Isomers **3b** im NMR-Experiment in THF das bereits erwähnte Isomerenverhältnis von 3:1 zugunsten des *cis*-Isomers **3a** wiedergeben. Ein Hinweis auf Insertion des Isonitrils in die Fe-H-Bindung konnte auch hier nicht gefunden werden. Die erzielte Ausbeute von 95 % schließt diese Möglichkeit aus.

## Reaktion mit Olefinen

Der Hydrido-eisen(II)-Komplex **1** lässt sich mit gängigen Olefinen wie Ethen, Cyclopenten oder Maleinsäurederivaten nicht zur Reaktion bringen. Selbst ein Langzeitversuch, in dem **1** mit Ethen bei Normalbedingungen umgesetzt wurde, lässt keinerlei Reaktivität gegenüber diesem Olefin erkennen. Man gewinnt das eingesetzte Edukt quantitativ zurück.

### 2.2.4 Reaktion von **1** mit Iodmethan

Oxidative Additionen von Iodmethan sind schon lange bekannt und stellen eine elegante Möglichkeit zur Einführung einer Methylgruppe an Metallzentren niedriger Oxidationsstufen dar. So lässt sich z. B. Tetrakis(trimethylphosphin) eisen(0) in das Iodomethyleisen(II)-Derivat umwandeln.<sup>[50]</sup> Auch mit Eisen(II)-Komplexen sind Umsetzungen mit Iodmethan möglich. So konnte *Mao* zeigen, dass Hydrido-(2-Diphenylphosphino)phenolato-[*P,O*]-eisen(II)-Verbindungen sich mit Iodmethan zu den entsprechenden Iodoeisen(II)-Derivate umsetzen lassen.<sup>[24]</sup> Eine im ersten Reaktionsschritt erwartete Eisen(IV)-Spezies konnte weder abgefangen noch intermediär nachgewiesen werden.

## Synthese und Eigenschaften

Mit Iodmethan lässt sich **1** bei Raumtemp. sehr langsam aber quantitativ in die Iodospezies **4** umwandeln, die man als gelbes und mehrere Tage luftstables Pulver isoliert, welches sich nur noch mäßig in THF löst. Die Reaktion lässt sich anhand des Farbverlaufs gut verfolgen, beginnend mit einer kräftig roten THF-Lösung von **1** über orange und endend bei einer leuchtend gelben Suspension. Für die Beobachtung einer Gasentwicklung (Abb. 2.23) ist sie jedoch zu langsam.

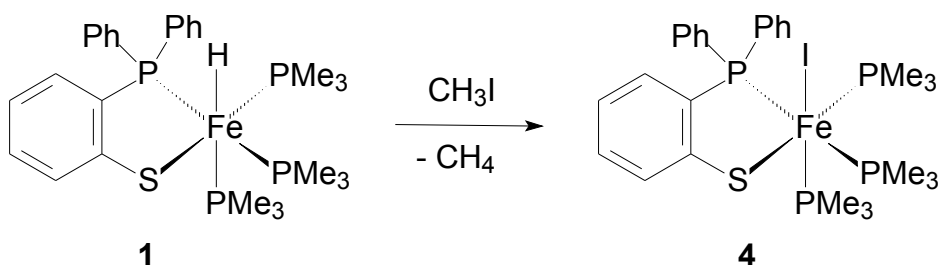


Abb. 2.23 Reaktionsschema zur Synthese von **4**

## Spektroskopische Untersuchungen

Die vollständige Überführung von **1** in den Iodokomplex **4** lässt sich eindeutig im IR-Spektrum verifizieren, da die Bande der Eisen-Hydrid-Valenzschwingung bei 1845 cm<sup>-1</sup> nicht mehr zu erkennen ist. Klar erkennbar sind die charakteristischen Banden des [P,S]-Liganden und des koordinierten Trimethylphosphins bei typischen Wellenzahlen.

Ebenfalls verschwunden ist die Hydridresonanz im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei -12,9 ppm. Der Erhalt der *facialen* Koordinationsgeometrie wird durch die drei Dubletts im Verhältnis 1:1:1 bei 1,13, 1,26 und 1,76 ppm für drei chemisch nicht äquivalente Trimethylphosphinliganden bestätigt. Die Protonen des aromatischen Ligandsystems sind im Bereich zwischen 7,27 und 8,43 ppm zu sehen. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ähnelt stark dem von Komplex **1**, jedoch verursacht der

Iodoligand im Vergleich zum Hydrid eine etwas in der ppm-Skala verschobene Lage der vier Phosphorresonanzen, die alle als dreifaches Dublett zu interpretieren sind. Das Signal des Chelatphosphors liegt bei 91,6 ppm, die drei Trimethylphosphinliganden sind bei 22,1, 12,9 und -0,7 ppm zu finden.

## Diskussion

Wie auch die Hydrido-eisen- $[P,O]$ -Chelatkomplexe lässt sich das Homologe **1** durch Iodmethan in die Iodoverbindung **4** umwandeln, wobei die *faciale* Konfiguration erhalten bleibt. Dies lässt sich eindeutig im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch das Auftreten vier verschiedener Phosphorresonanzen verifizieren. Dieser Befund lässt Zweifel aufkommen, ob im einleitenden Reaktionsschritt wirklich eine oxidative Addition bei gleichzeitiger Dissoziation zweier Phosphinliganden unter Ausbildung einer intermediären Eisen(IV)-Spezies erfolgt, die dann durch reduktive Eliminierung von Methan zu einer vierfach koordinierten Eisen(II)-Spezies und anschließender Assoziation der beiden Phosphine zu **4** abreagiert. Denn im Assoziationsschritt ist eine Umlagerung in der Ligandsphäre prinzipiell möglich. Ein für die ausschließliche Bildung des *facialen* Isomers plausibler Reaktionsweg ist, wie in Abb. 2.24 gezeigt, die Koordination des Iodmethans über den elektropositiven Kohlenstoff an das hydridische Wasserstoff am Eisen.

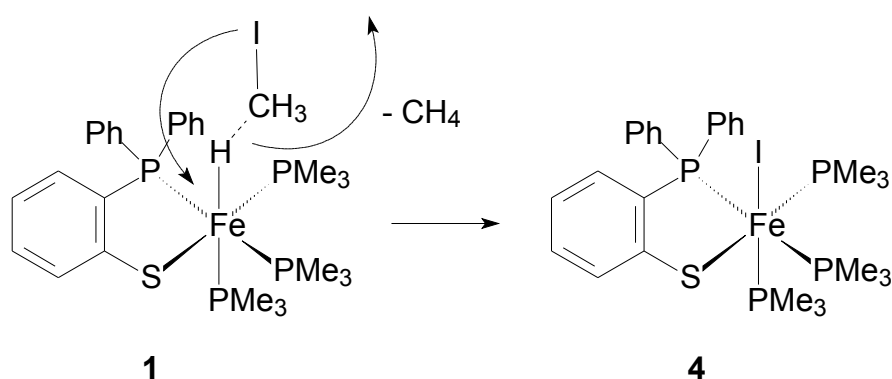


Abb. 2.24 Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung des *fac*-Isomers von **4**

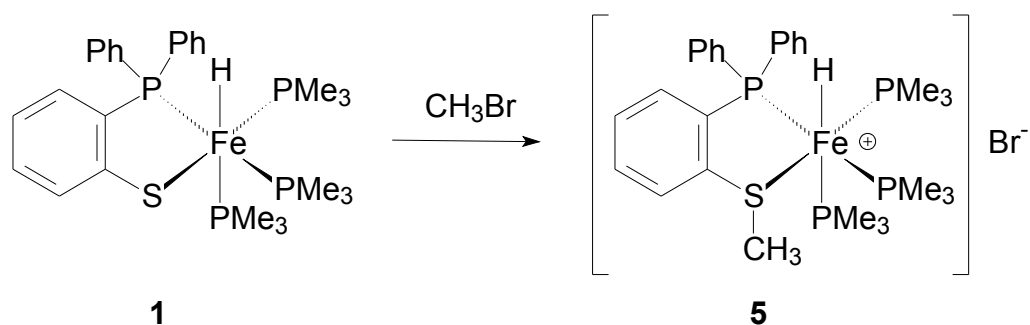
Eine konzertierte Methanbildung und Besetzung des dadurch freigewordenen Koordinationsplatzes durch das verbleibende Iodid, führt dann zwingend zum ausschließlich gefundenen *fac*-Isomer. Diese Reaktion sollte schneller ablaufen als die konkurrierende Bildung methylierter Nebenprodukte, wie nachstehend gezeigt wird.

### 2.2.5 Reaktion von **1** mit Brommethan

Durch Umsetzung mit dem leichteren und reaktionsträgeren Homologen Brommethan soll überprüft werden, ob eine analoge Reaktion abläuft, die dann zum entsprechenden [*P,S*]-Eisen(II)-Bromid führt oder ob aufgrund der herabgesetzten Reaktivität eine Reaktion gar ausbleibt.

### Synthese und Eigenschaften

Eine Lösung von **1** in THF reagiert bei Raumtemp. mit einem Überschuss an Brommethan ähnlich langsam wie mit Iodmethan zu dem kationischen, S-methylierten Hydrido-eisen(II)-Komplex **5** mit Bromid als Anion (s. Abb. 2.25). Die in THF sehr schwerlösliche Verbindung lässt sich durch Filtration und Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. als gelbes und mehrere Tage luftstabiles Pulver gewinnen. Auch in Lösung überdauert der Komplex einige Stunden an der Luft, vermutlich wegen der durch S-Methylierung im Vergleich zu **1** herabgesetzten Elektronendichte am Eisen. Der ionische Charakter dieser Verbindung zeigt sich durch gute Löslichkeit in Wasser. In Aceton ist **5** nur mäßig löslich.

Abb. 2.25 Bildung des kationischen Hydrido-eisen(II)-bromids **5**

### Spektroskopische Untersuchungen

Der Erhalt der Hydridfunktion in Verbindung **5**, sowie eine stark veränderte elektronische Situation am Eisenzentrum lässt sich anhand des IR-Spektrums ableiten, welches in Abb. 2.26 gezeigt ist. Die in Abb. 2.25 gezeigte positive Ladung (verursacht durch S-Methylierung) am Eisenzentrum, polarisiert das Fe-H-Bindungselektronenpaar derart stark, dass die Fe-H-Valenzschwingungsbande von  $1845\text{ cm}^{-1}$  im Komplex **1** um  $77\text{ cm}^{-1}$  auf  $1922\text{ cm}^{-1}$  in der kationischen Verbindung **5** verschoben wird. Somit wird der hydridische Charakter des Wasserstoffs am Eisen in Verbindung **1** zu einem mehr kovalenten in Komplex **5** modifiziert.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **5** in Aceton ließen sich nur mäßig aufgelöste NMR-Spektren erhalten. Dennoch kann man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 1,12, 1,24 und 1,74 drei verbreiterte Singuletts gleicher Intensität (neun Protonen) erkennen, die den drei *facialen* Trimethylphosphinliganden zuzuordnen sind. Die Methylgruppe am Schwefel ist ebenfalls als Singulett bei 3,59 ppm zu sehen und die 14 Protonen des aromatischen Ligandrückgrats liegen zwischen 7,22 und 8,39 ppm. Das Signal des Hydrids ist allerdings nicht detektierbar.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann man immerhin vier verschiedene Signalgruppen erkennen.



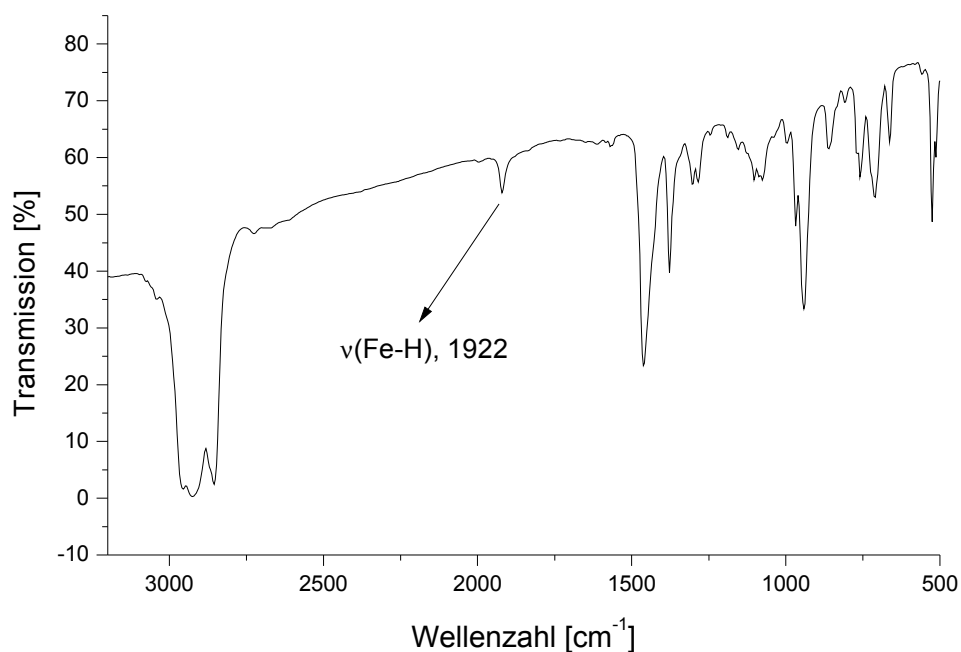


Abb. 2.26 IR-Spektrum des kationischen Hydrido-eisen(II)-Komplexes **5**

## Diskussion

Im Unterschied zu der Umsetzung mit Iodmethan lässt sich **1** mit Brommethan nicht unter Methaneliminierung zur Reaktion bringen. Man beobachtet hier Methylierung des Schwefels, unter Ausbildung einer kationischen Eisen(II)-Spezies. Der Erhalt des Hydrids und der *facialen* Koordinationsgeometrie wird sowohl durch IR- als auch NMR-spektroskopische Daten bestätigt.

### 2.2.6 Umsetzung von Dicarbonyl-tris(trimethylphosphin)eisen(0) mit 2-(Diphenylphosphino)thiophenol

Dieses Experiment soll klären, ob es möglich ist, auf direktem Weg das Hydridocarbonylderivat **2**, ohne Umweg über **1** und anschließende Reaktion mit

Kohlenmonoxid, zu synthetisieren. Von Interesse ist auch die Frage, ob ein Erhalt beider im Edukt vorhandener Carbonylgruppen möglich ist oder vielleicht andere Isomere neben **2a**, **b** darstellbar sind.

## Synthese und Eigenschaften

$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ , gelöst in THF, wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Lösung des Phosphinothiophenols in THF vereinigt (s. Abb. 2.27). Beim Erwärmen schlägt die Farbe rasch nach gelb um. Aus den Pentan-Extrakten scheiden sich bei Raumtemp. langsam rote Kristalle von **6** ab, die selbst in THF nur noch schwer zu lösen sind und erst oberhalb  $200\text{ }^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute variiert zwischen 80 bis 90 %. Die Kristalle sind mehrere Monate luftstabil, in verdünnten THF-Lösungen tritt jedoch innerhalb weniger Minuten Zersetzung ein.

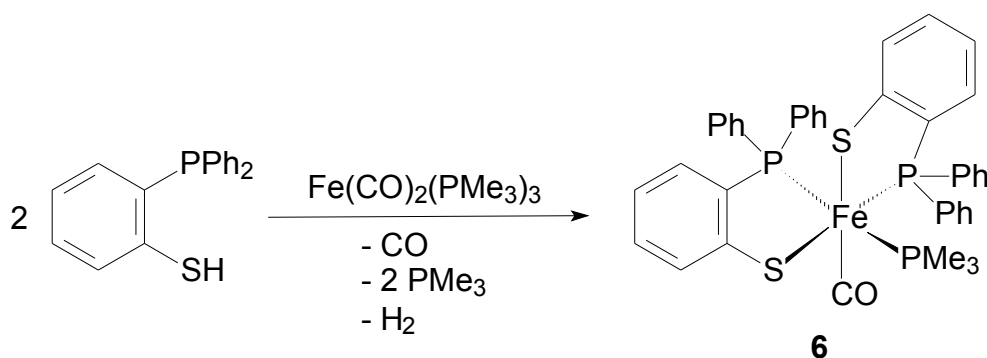


Abb. 2.27 Reaktionsschema zur Darstellung des Bischelatkomplexes **6**

## Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von **6** zeigt die typischen Banden der koordinierten Liganden. So sieht man neben der starken Fe-CO-Valenzschwingung bei  $1929\text{ cm}^{-1}$  noch die charakteristische  $\nu_1$ -Bande des Trimethylphosphins sowie den aroma-

tischen Liganden, der sich durch die C-H- und C-C-Valenzschwingungsbanden bei 3045 und 1568  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen gibt. Eine Hydridfunktion kann nicht detektiert werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt das Signal der neun Protonen des Trimethylphosphins als Dublett bei 0,99 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 8,9 Hz und die 28 Protonen der beiden  $[P,S]$ -Liganden sind im Bereich von 6,45 bis 8,03 ppm zu erkennen.

Aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten erkennt man den räumlichen Bau von **6** an zwei Signalen der Chelatphosphorkerne bei 83,7 ppm (dd, 40 und 44 Hz) und 58,7 ppm (dd, 40 und 190 Hz). Die starke Kopplung von 190 Hz wird durch einen *trans*-ständigen Trimethylphosphinliganden (3,2 ppm, dd, 44, 190 Hz) verursacht, so dass man diejenigen Strukturen ausschließen kann, in der die beiden  $[P,S]$ -Liganden in einer Ebene liegen. Unter Berücksichtigung, dass der Carbonylligand aus thermodynamischen Gründen die *trans*-Position zum Schwefel einnimmt, verbleibt als einzig mögliche Konfiguration die in Abb. 2.27 gegebene Struktur von **6**.

## Diskussion

Zwei Moläquivalente 2-(Diphenylphosphino)thiophenol addieren an  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$  und bilden den oktaedrischen Bischelatkomplex **6**. Eine Hydridverbindung kann nicht nachgewiesen werden. Selbst die Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie erbringt keinerlei Hinweise auf ein durch oxidative Addition in die S-H-Bindung gebildetes Hydrido-Intermediat. Im Massenspektrum findet man Signale, die auf assoziierte Teilchen hindeuten und die schlechte Löslichkeit in THF erklären. Über Gründe, warum bei dieser Reaktionsführung kein Hydridokomplex generiert sondern nur **6** erhalten wird, kann hier nur spekuliert werden. Verändert man die Stöchiometrie auf 1:1, so wird ebenfalls nur **6** erhalten.

### 2.2.7 Umsetzung von Tris(*tert.*-Butylisonitril)-bis(trimethylphosphin)-eisen(0) mit 2-(Diphenylphosphino)thiophenol

Zur Überprüfung des zuvor gefundenen Ergebnisses soll als Kontrollexperiment der Prächelatligand mit dem Isonitrileisen(0)-Derivat umgesetzt werden.

#### Synthese und Eigenschaften

Setzt man Tris(*tert.*-butylisonitril)-bis(trimethylphosphin)eisen(0) mit einem Äquivalent 2-(Diphenylphosphino)thiophenol in THF um, so erhält man ein Produktgemisch in Form eines hellbeigen Pulvers, in dem sich der Hydridoisonitrilkomplex **7** spektroskopisch nachweisen lässt (s. Abb. 2.28). Dessen Luftstabilität liegt zwischen der von **1** und **2a, b**, seine Löslichkeit ist im Vergleich zu der von **3a, b** etwas schlechter.

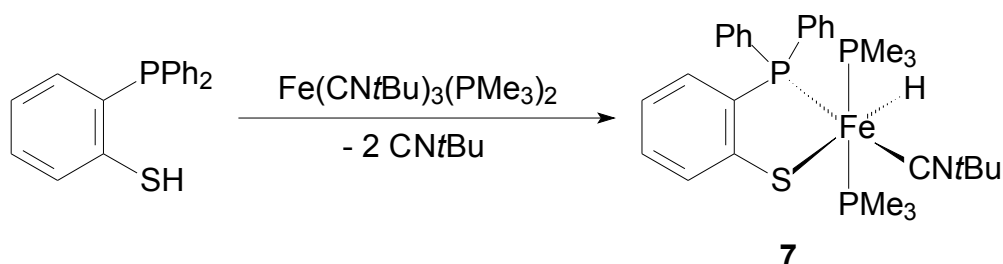


Abb. 2.28 Bildung des Isonitrilderivates **7**

#### Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum erkennt man anhand des Bandenreichtums, dass es sich um ein Produktgemisch handeln muss. Neben den charakteristischen Banden des  $[P,S]$ -Liganden und Trimethylphosphins, erkennt man bei  $2075\text{ cm}^{-1}$  das koordinierte Isonitril als stark verbreiterte und sehr intensive Bande sowie zwei als Eisenhydrid-Valenzschwingung zu interpretierende Banden bei  $1837$  und  $1797\text{ cm}^{-1}$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht man die Hydridresonanz bei -12,4 ppm als Dublett von Triplets, welches von einem Chelatphosphorkern und den Kernen von zwei zueinander *trans*-ständigen Trimethylphosphinliganden erzeugt wird.

Die Position des Isonitrilliganden kann man leicht aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten ableiten. Hier erkennt man das Signal des Chelatphosphors als Triplett bei 10,5 ppm. Diese starke Verschiebung von 75 ppm im Vergleich mit dem Isonitrilkomplex **3b** lässt sich nur so erklären, dass der Isonitrilligand in Verbindung **7** die zum Chelatphosphor *trans*-ständige Position einnehmen muss und nicht wie in **3b** *trans* zum Schwefel koordiniert ist. Der verbleibende Trimethylphosphinligand kann bei 21,4 ppm als Dublett detektiert werden. Auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann man noch weitere Signale erkennen, die nicht identifizierten Nebenprodukten zugeschrieben werden.

## Diskussion

Bei der Umsetzung des Phosphinothiophenols mit dem Isonitrileisen(0)-Derivat unterbleibt die Bischelatbildung. Man erhält unter anderem den Hydridokomplex **7**, in dem der Isonitrilligand die zum Chelatphosphor *trans*-ständige Position einnimmt. Es wird ausschließlich das Isomer mit *trans*-ständigen Trimethylphosphinliganden gebildet, was bereits anhand des Hydridsignals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Form eines Dubletts von Triplets erkannt wird. Ein Isomer mit zueinander *cis*-ständigen Phosphinliganden kann nicht nachgewiesen werden. Auch an dieser Stelle muss auf eine zufriedenstellende Deutung der gefundenen Selektivität verzichtet werden.

### 2.2.8 Darstellung des [*P,S*]-Bischelateisen(II)-Komplexes **8**

Ein fünffach koordinierter [*P,O*]-Bischelatkomplex des Eisens mit koordiniertem Trimethylphosphin wurde bereits von Mao<sup>[24]</sup> durch Umsetzung von Dimethyl-

tetrakis(trimethylphosphin)eisen(II) mit zwei Äquivalenten Phosphinophenol synthetisiert. Alternativ kann man das Phosphinophenol mit starken Basen deprotonieren und mit Dichloro-bis(trimethylphosphin)eisen(II) zur Reaktion bringen. Letztere Methode zieht jedoch eine präparativ aufwendigere Aufarbeitung des Produkts nach sich.

## Synthese und Eigenschaften

Die Reaktion von  $\text{FeMe}_2(\text{PMe}_3)_4$  in Ether bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten 2-(Diphenylphosphino)thiophenol führt, wie in Abb. 2.29 dargestellt, in exzellenten Ausbeuten zum rotbraunen Bischelatkomplex **8**, den man nur als Pulver isolieren kann. Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln blieben unter allen gewählten Bedingungen erfolglos.

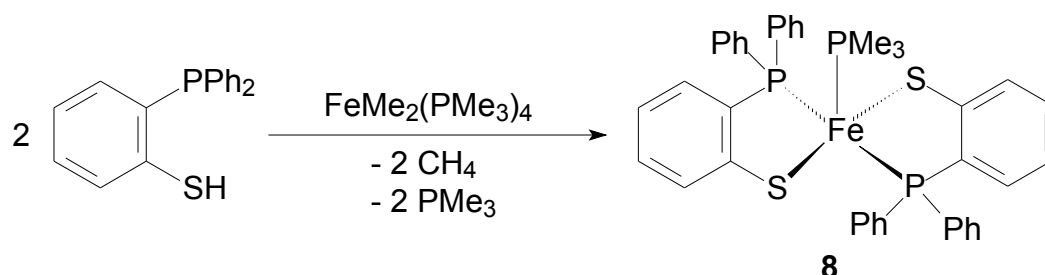


Abb. 2.29 Darstellung des Bischelatkomplexes **8**

## Spektroskopische Untersuchungen

Aufgrund des Paramagnetismus von **8** kann man keine detaillierten Informationen aus NMR-Spektren erhalten. Lediglich das IR-Spektrum gibt Anhaltspunkte auf den Bau von **8** durch die typischen Valenzschwingungsbanden des  $[P,S]$ -Liganden bei  $3047\text{ cm}^{-1}$  (C-H-Schwingung) und  $1568\text{ cm}^{-1}$  (C-C-Schwingung) und die  $\nu_1$ -Bande von koordiniertem Trimethylphosphin bei  $949\text{ cm}^{-1}$ .

## Diskussion

Aufgrund des durch Pentakoordination gegebenen Paramagnetismus des Bischelatkomplexes **8**, kann man durch NMR-Spektroskopie keine genauen Aussagen über dessen räumlichen Bau treffen. Zur Untermauerung des in Abb. 2.29 gezeigten Strukturvorschlags soll die von Mao<sup>[24]</sup> durch Röntgenstrukturanalyse gefundene quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie des  $[P,O]$ -Bischelatkomplexes dienen, in der die beiden  $[P,O]$ -Liganden die Grundfläche bilden und zueinander *trans*-ständige Positionen einnehmen.

Darüberhinaus wird die Zusammensetzung von Verbindung **8** durch die Elementaranalyse zweifelsfrei bestätigt.

## 2.3 Synthesen von 2-(Diphenylphosphino)-thiophenolato- $[P,S]$ -cobaltkomplexen in den Oxidationsstufen + (I) bis + (III)

### 2.3.1 Darstellung von 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato- $[P,S]$ -tris(trimethylphosphin)cobalt(I) (**9**)

Wie schon von Brand<sup>[21]</sup> gezeigt, lassen sich *o*-Phosphinophenole an Cobalt(I)-Komplexe koordinieren, wobei neben der erwarteten anionischen Koordination auch noch die Bindung als Neutralligand nur über den Phosphor-Donor zu beobachten ist. Diese Verbindungen mit freier OH-Gruppe kann man jedoch bereits durch Zusatz eines tertiärenamins in die entsprechenden Chelatkomplexe überführen.

## Synthese und Eigenschaften

Der  $[P,S]$ -Cobalt(I)-Komplex **9** ist durch vier verschiedene Wege (**a** – **d**) darstellbar, die in nachfolgender Abb. 2.30 gezeigt sind. In den ersten beiden Methoden (**a** und **b**), in denen basische Cobalt(I)-Komplexe Verwendung finden, wird durch Methan- bzw. Wasserstoffentwicklung das Phosphinothiophenol nach der einleitenden P-Koordination deprotoniert und der Chelatring geschlossen. Im vierten Reaktionsweg (**d**), in dem ein Chloro-Komplex eingesetzt wird, muss der  $[P,S]$ -Ligand zuvor mit Methyllithium in das Thiophenolatosalz umgewandelt werden. Nach der P-Koordination des Liganden, gefolgt von einer nukleophilen Substitution unter Salzeliminierung, wird der Chelatkomplex **9** erhalten. In Reaktionsweg drei (**c**) wird  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  mit einem Äquivalent des  $[P,S]$ -Liganden zu **9** umgesetzt.

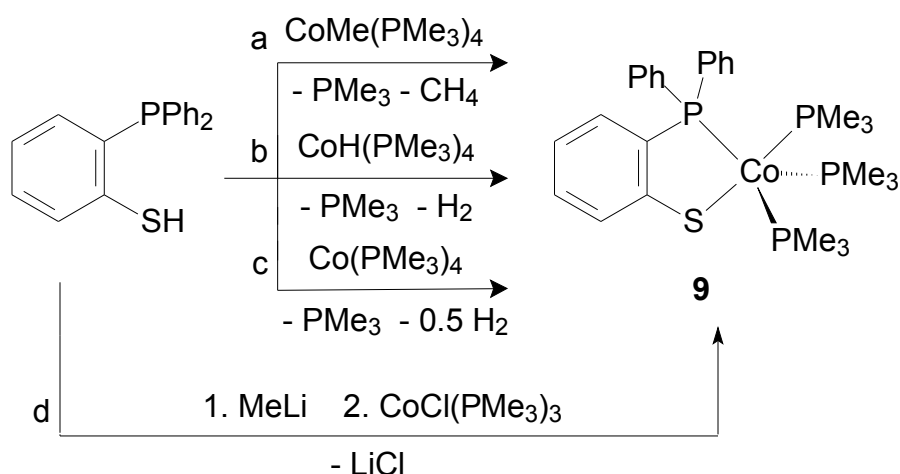


Abb. 2.30 Reaktionsschema zur Darstellung von **9**

Reaktionspfad **c**, in dem eine Cobalt(0)-Spezies zu **9** abreagiert, bedarf der genaueren Betrachtung. Hierfür liefert das Reaktionsschema in Abb. 2.31 einen plausiblen Mechanismus.



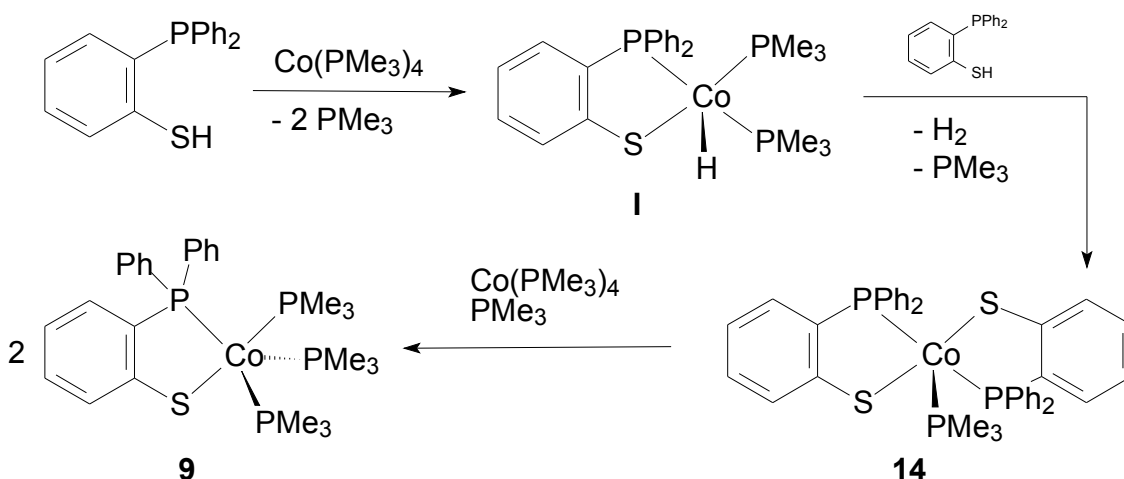


Abb. 2.31 Mechanismus zur Bildung von **9**, ausgehend von  $\text{Co(PMe}_3)_4$

Einleitender Schritt ist sicherlich die P-Koordination des Liganden mit nachfolgender oxidativer Addition der S-H-Gruppe unter Ausbildung des Hydridocobalt(II)-Intermediats **I**. Dieses zeigt in Anwesenheit weiterer  $[P,S]$ -Liganden Hydrid-Reaktivität und bildet unter Wasserstoffentwicklung den Bischelatkomplex **14**, der sich dann mit einem weiteren Äquivalent des vorgelegten Cobalt(0)-Komplexes unter Komproportionierung zur gewünschten Cobalt(I)-Spezies **9** umwandelt. Um den letzten Schritt dieses vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus nachzuvollziehen, wurde **14** mit Tetrakis(trimethylphosphin)cobalt(0) umgesetzt. Innerhalb von 15 Minuten war eine vollständige Reaktion zum Cobalt(I)-Komplex **9** zu beobachten, was durch Vergleich spektroskopischer Daten mit der auf anderem Weg dargestellten Verbindung **9** bestätigt wurde.

Die Ausbeuten aller vier Synthesewege liegen bei 80 – 90 %. In Pulverform ist **9** nur wenige Minuten luftstabil, wohingegen die kristalline Form ohne Zersetzung mehrere Tage an der Luft überdauert. Die Kristallisation gelingt am besten aus Ether bei  $-27^\circ\text{C}$ , da die Löslichkeit in Pentan nur gering ist.

## Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von **9** zeigt die üblichen Absorptionen für das aromatische System und eine sehr intensive  $\nu_1$ -Bande für koordiniertes Trimethylphosphin bei  $935\text{ cm}^{-1}$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum registriert man für die drei Trimethylphosphinliganden nur ein einziges, stark verbreitertes Signal bei 1,36 ppm, was durch eine bei Raumtemp. für trigonal bipyramidale Komplexe typische Liganddynamik verursacht wird. Die Protonen des aromatischen Ligandrückgrats finden sich zwischen 6,5 und 7,5 ppm.

Durch Abkühlen auf 203 K lassen sich Platzwechsellvorgänge soweit verlangsamen, dass hochaufgelöste NMR-Spektren erhalten werden. So erkennt man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die für fünfgliedrige Metallacyklen in einer trigonalen Bipyramide charakteristischen Signalsätze der drei anisochronen Phosphorkerne (Chelatphosphor, ein axialer und zwei äquatoriale Phosphinliganden). Abb. 2.32 zeigt ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **9**. Man findet die Resonanz des Chelatphosphors bei 64,0 ppm als Dublett von Triplets mit Kopplungskonstanten  $^2J(\text{P}_{\text{Ch.}}\text{P}_{\text{äq.}}) = 103\text{ Hz}$  und  $^2J(\text{P}_{\text{Ch.}}\text{P}_{\text{ax.}}) = 66\text{ Hz}$ . Der axiale Phosphinligand erscheint als Dublett von Triplets bei 29,3 ppm mit  $^2J(\text{P}_{\text{ax.}}\text{P}_{\text{Ch.}}) = 66\text{ Hz}$  und  $^2J(\text{P}_{\text{ax.}}\text{P}_{\text{äq.}}) = 61\text{ Hz}$ . Die beiden äquatorialen, isochronen Phosphinliganden treten in Form eines doppelten Dubletts bei -9,8 ppm in Resonanz mit den Kopplungskonstanten von  $^2J(\text{P}_{\text{äq.}}\text{P}_{\text{Ch.}}) = 103\text{ Hz}$  und  $^2J(\text{P}_{\text{äq.}}\text{P}_{\text{ax.}}) = 61\text{ Hz}$ .

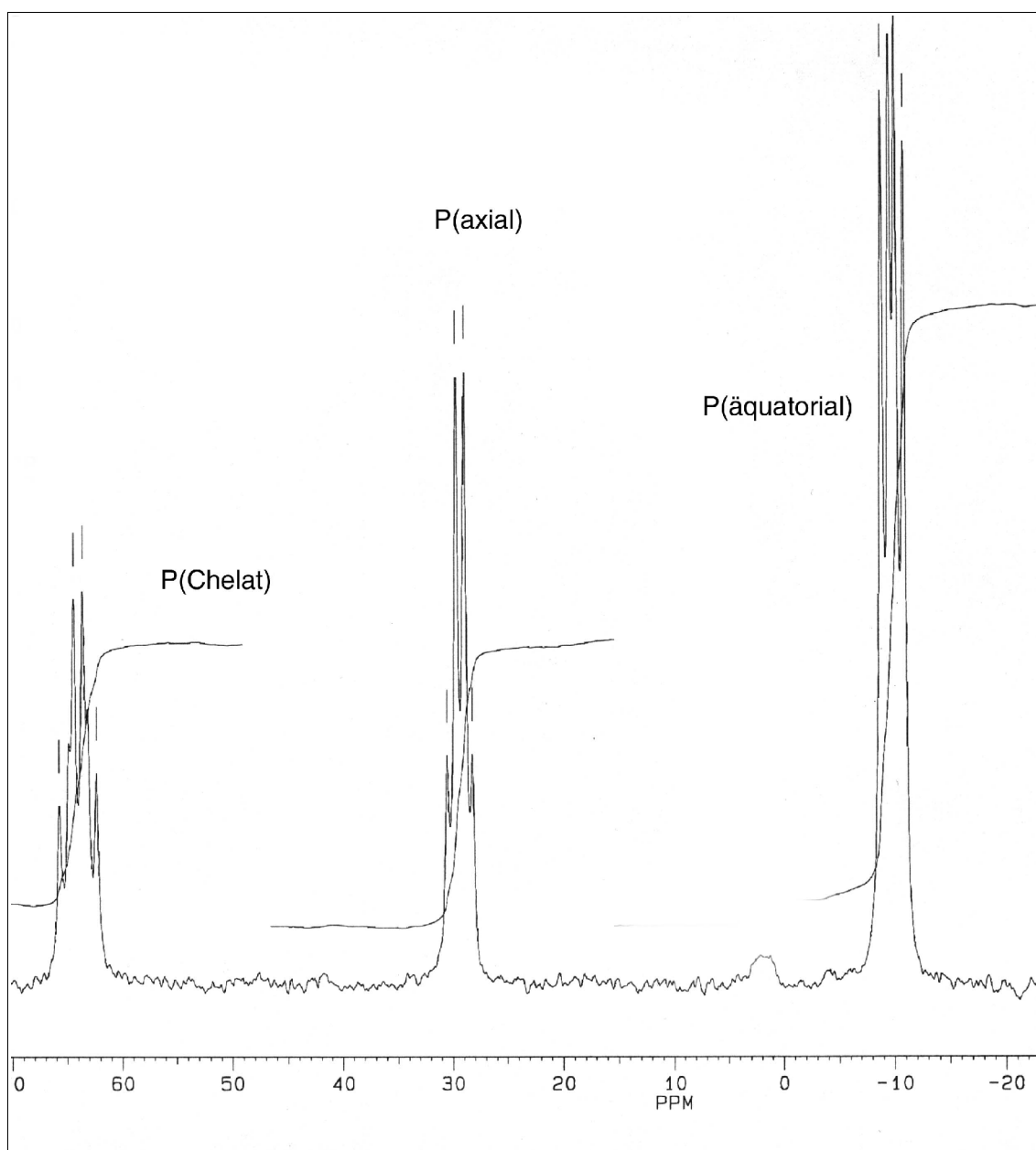


Abb. 2.32  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **9** bei 203 K

### Molekülstruktur von **9**

Ein dunkelbrauner Kristall von **9** (0,45mm x 0,35mm x 0,15 mm) wurde in einem Markröhrchen fixiert und unter Argon eingeschmolzen. Die Messung und Lösung der Struktur wurde an der Universität Paderborn von Dr. U. Flörke

durchgeführt. Die Strukturlösung gelang im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1. Die Atome Co, S, P und C wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren fixiert. Nach einer analytischen Absorptionskorrektur ergab sich ein R1-Wert von 0,0282. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in den nachfolgenden Tabellen 2.5 und 2.6. Weitere Angaben zur Messung sowie Atomparameter sind in den Tabellen 7.4 im Anhang aufgeführt.

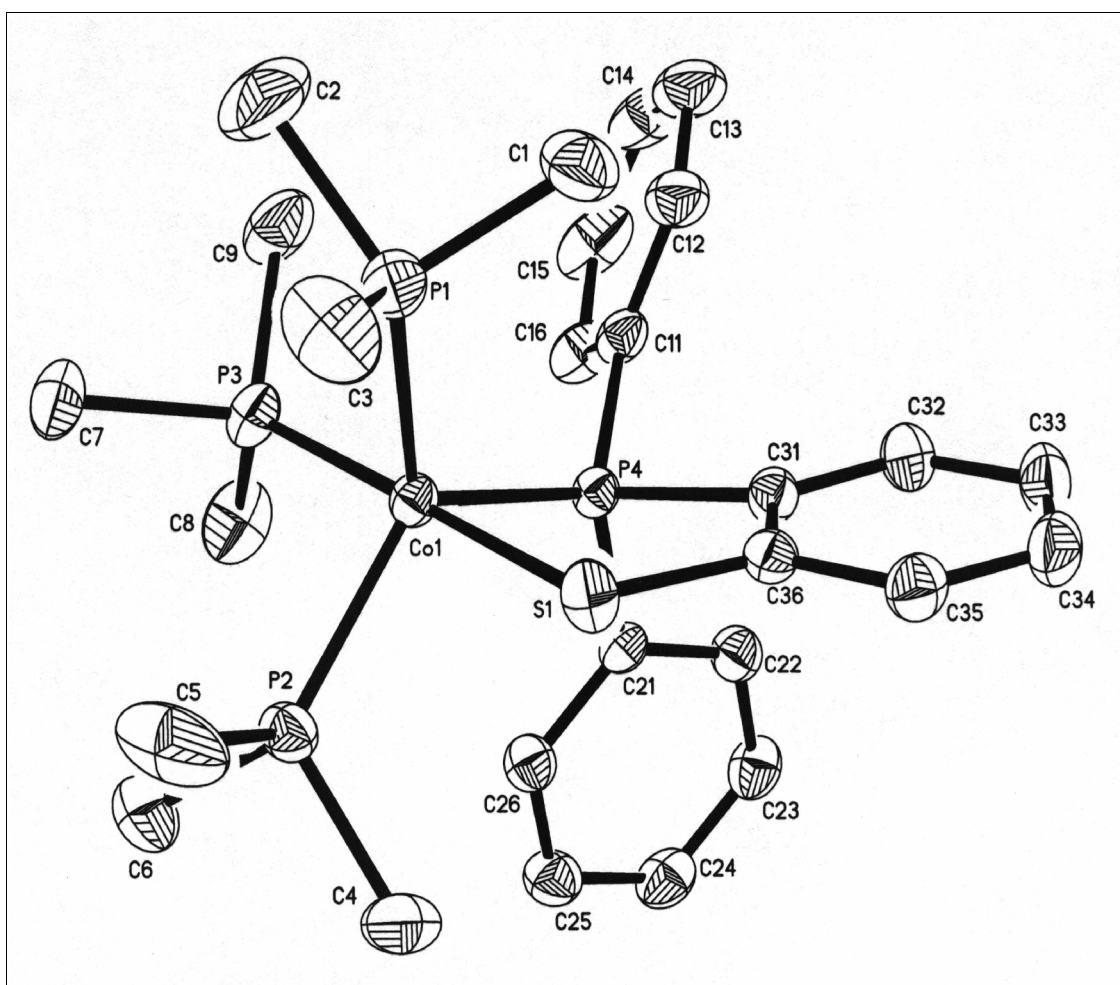


Abb. 2.33 ORTEP-Darstellung von **9**

In Abb. 2.33 ist die ORTEP-Darstellung der Verbindung **9** zu sehen. Deutlich zeigt sich die trigonal bipyramidale Anordnung der Liganden um das Cobaltzentrum, wobei die Achse von den Atomen S1-Co1-P3 gebildet wird und diese einen Winkel von  $177,31^\circ$  einschließen. Die trigonale Ebene wird von P1,

P2 und P4 aufgespannt, deren Winkel zwischen 116,2° bis 121,9° liegen und damit sehr gut dem Idealwert von 120° entsprechen. Auch die axial/äquatorialen Winkel weichen mit Werten 95,3° bis 96,2° nur wenig von der idealen Geometrie ab. Der gefundene Beißwinkel des [P,S]-Chelatliganden von 86,4° stimmt gut mit bekannten Verbindungen<sup>[21]</sup> dieses Typs überein. Die Winkelsumme im fünfgliedrigen Chelatring lässt mit 535,8° nur eine minimale Abweichung der Ringatome aus einer gemeinsamen Ebene zu.

Die Co-P-Abstände liegen zwischen 216,0 bis 223,8 pm mit dem zu P3 am kürzesten Ende. Der geringe *trans*-Einfluss des Schwefeldonors lässt P3 näher ans Cobaltzentrum rücken. Dadurch werden die Abstände Co1-P1 und Co1-P2 auf 221,5 bzw. 223,8 pm vergrößert und ein sterischer Zwang vermieden.

Abstand	[pm]	Abstand	[pm]
Co1-P1	221,5(2)	Co1-P4	217,5(1)
Co1-P2	223,8(2)	Co1-S1	227,3(1)
Co1-P3	216,0(2)		

Tab. 2.5 Ausgewählte Bindungslängen von **9**

Winkel	[°]	Winkel	[°]
P4-Co1-S1	86,43(2)	P1-Co1-P4	116,19(2)
S1-Co1-P3	177,31(2)	P2-Co1-P4	121,93(2)
P1-Co1-P2	118,81(2)		

Tab. 2.6 Ausgewählte Bindungswinkel von **9**

## Diskussion

Komplex **9** lässt sich auf verschiedenen Wegen synthetisieren, wobei die elegante Variante mit der Cobalt(0)-Verbindung (Abb. 2.30, Weg **c**) als einzige Ausbeuten oberhalb von 90 % fassbar macht. Eine mögliche Erklärung hierfür ist vermutlich, dass es bei den Reaktionswegen (**a**) und (**b**), bei denen basische Cobalteredukte zum Einsatz kommen, es bei schneller Zugabe des [P,S]-

Liganden zur Bildung von Hydridocobalt(III)-Intermediaten kommt, die unter Wasserstoffentwicklung ein zweites Molekül Phosphinothiophenol koordinieren und so einen Bischelatkomplex bilden, der sich durch reduktive Eliminierung in eine Cobalt(II)-Spezies umwandelt. Das Fehlen eines Cobalt(0)-Eduktes verhindert dann die zur Bildung von **9** nötige Komproportionierung. Syntheseweg (**d**), der über das Lithiumsalz des [*P,S*]-Liganden führt, stellt auch nicht das Optimum dar, weil die Abtrennung des Produkts vom Lithiumsalz nur durch aufwendige Extraktion mit Pentan gelingt.

### 2.3.2 Austausch eines Phosphinliganden gegen Kohlenmonoxid

Wie schon in der Einleitung in Kapitel 1.1 beschrieben, spielen bei Carbonylierungsreaktionen und speziell bei der Hydroformylierung Cobaltcarbonylkomplexe die entscheidende Rolle. Allgemein sind Carbonylkomplexe in katalytischer Hinsicht sehr interessante Verbindungen, da man beispielsweise photochemisch einen Carbonylliganden entfernen<sup>[52,53]</sup> und somit kontrolliert eine unterkoordinierte Spezies generieren kann, welche zur Aufnahme von Substratmolekülen befähigt ist.

### Synthese und Eigenschaften

Hält man **9** in THF bei Raumtemp. unter einer CO-Atmosphäre (Abb. 2.34), so kann man nach zwei bis drei Minuten einen Farbwechsel von braun nach rot bei gleichzeitiger Aufhellung der Reaktionslösung observieren. Nach Kristallisation aus Pentan bei Raumtemp. erhält man **10** in Ausbeuten über 90 % als dunkelrote, prismatische Plättchen, die in der Durchsicht hellrot sind. Die durch den  $\pi$ -Akzeptorliganden Kohlenmonoxid verursachte Herabsetzung der Elektronendichte am Cobaltzentrum resultiert in einer drastisch gestiegenen Luftstabilität, durch die die Kristalle mehrere Monate ohne Zersetzung haltbar sind.

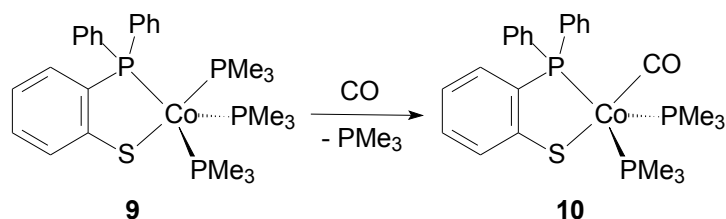


Abb. 2.34 Reaktionsschema zur Darstellung von **10**

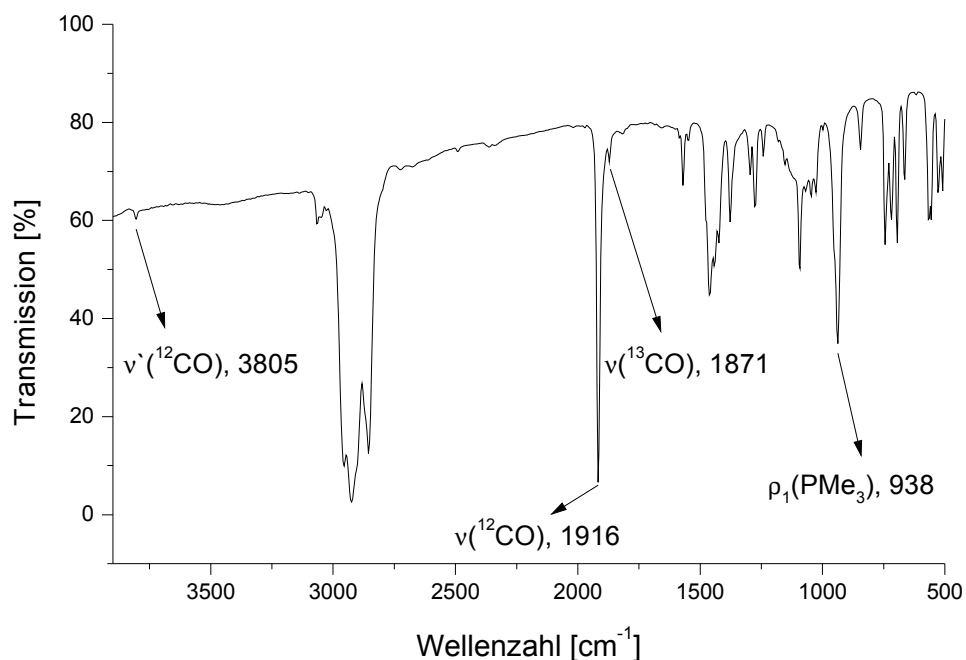
## Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum lässt sich die Substitution eines Trimethyl-phosphinliganden durch Kohlenmonoxid nachweisen (Abb. 2.35).

Neben der scharfen und sehr intensiven Valenzschwingungsbande des Carbonylliganden bei  $1916\text{ cm}^{-1}$ , zeigen sich noch der erste Oberton bei  $3805$  und die Schwingung des  $^{13}\text{CO}$ -Isotops bei  $1871\text{ cm}^{-1}$ . Das Auftreten von nur einer scharfen Bande des Carbonyls deutet auf die Bildung eines einzigen Isomers hin.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum registriert man nur ein scharfes Singulett mit der Intensität von 18 Protonen, welches den beiden äquatorialen Phosphinliganden entspricht. Die 14 Protonen des aromatischen Ligandsystems finden sich bei typischen Verschiebungen.

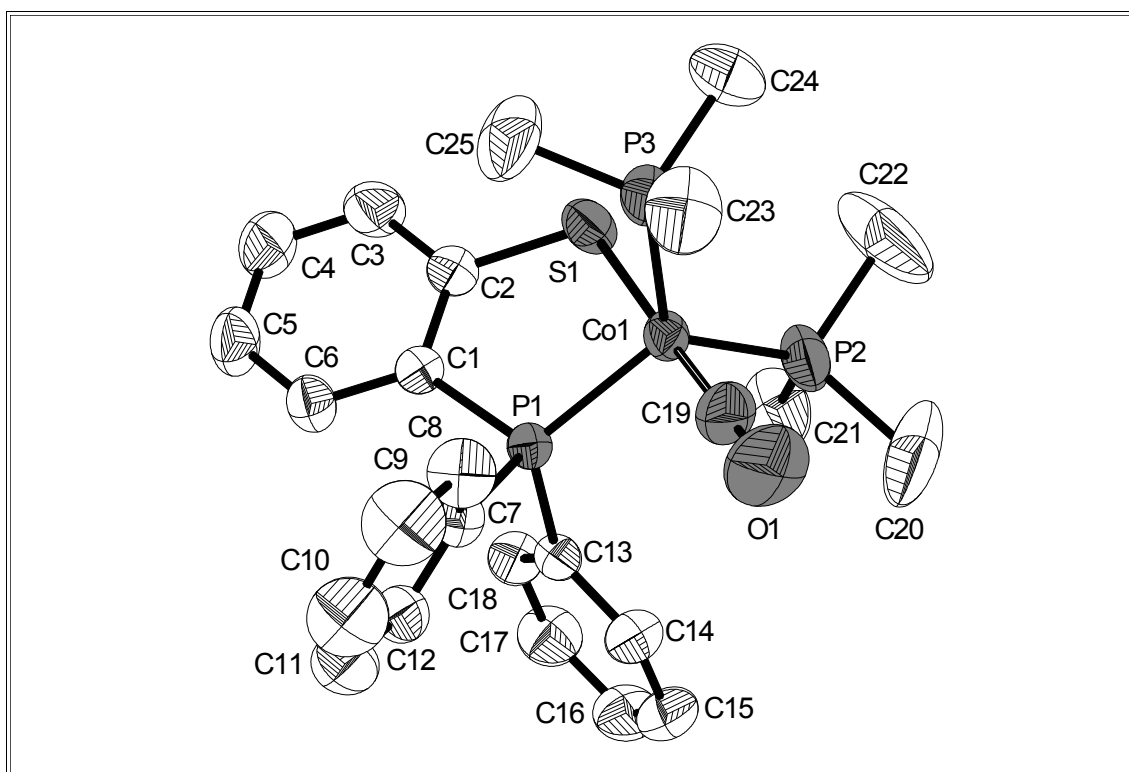
Da auch Verbindung **10** bei Raumtemp. eine Liganddynamik zeigt, wurde das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $203\text{ K}$  aufgenommen. Hier bestätigt sich das Vorliegen nur eines Isomers, bei dem selektiv der Phosphinligand in der axialen Position, also *trans* zum Schwefel, substituiert wurde. Man erkennt das für den Chelatphosphor und die beiden äquatorialen Trimethylphosphinliganden charakteristische Aufspaltungsmuster bei typischen Verschiebungen. Das Signal des Chelatphosphors findet man bei  $79,5\text{ ppm}$  in Form eines Triplets mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J(\text{P}_{\text{Ch.}}\text{P}_{\text{äq.}}) = 93\text{ Hz}$ . Die Resonanz der beiden Phosphine bei  $2,6\text{ ppm}$  erscheint als Dublett mit  $^2J(\text{P}_{\text{äq.}}\text{P}_{\text{Ch.}}) = 93\text{ Hz}$ .

Abb. 2.35 IR-Spektrum von **10**

### Molekülstruktur von **10**

Zur Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall von **10** (0,50 mm x 0,30 mm x 0,20 mm) auf einem Glasfaden mittels Epoxidharz befestigt. Die Lösung der Struktur gelang in der Raumgruppe P21/c im monoklinen Kristallsystem mit Hilfe Direkter und Fourier-Methoden. Die Atome Co, S, P, O und C wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren auf idealisierten Positionen fixiert. Nach numerischer Absorptionskorrektur ergab sich ein R1-Wert von 0,0499. Genauere Angaben zur Messung sowie Atomparameter finden sich im Anhang 7.5. Ausgewählte Bindungswinkel und -längen sind in den Tabellen 2.7 und 2.8 enthalten. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die an das Cobalt koordinierten Atome dunkelgrau hervorgehoben.



Abb. 2.36 ORTEP-Darstellung von **10**

Die Abb. 2.36 zeigt, dass der eingetretene Carbonylligand die axiale Position besetzt und die trigonal bipyramidale Anordnung erhalten bleibt.

Die Ausrichtung S1-Co1-C19 ist mit einem Winkel von  $177,61^\circ$  fast ideal gestreckt. In der trigonalen Ebene sieht man in den Winkeln P1-Co1-P2 von  $114,62^\circ$ , P1-Co1-P3 von  $120,03^\circ$  und P2-Co1-P3 von  $124,19^\circ$  erhebliche Differenzen, die auf den unterschiedlichen Platzbedarf der einzelnen Liganden zurückzuführen sind. Die äquatorialen Winkel liegen alle nahe beim Idealwert von  $90^\circ$ . Der Beißwinkel P1-Co1-S1 ist mit  $86,65^\circ$  normal für fünfgliedrige Metallacyklen und wird auch von *Brand*<sup>[21]</sup> für den homologen [P,O]-Cobalt-carbonylkomplex gefunden. Einzig die Winkelsumme im Chelatring zeigt mit  $555,2^\circ$  eine deutliche Abweichung von der idealen Geometrie, zudem das Co-Atom oberhalb der Ebene P1-C1-C2-S1 liegt.

Die Co1-P-Abstände liegen im Bereich von 216,1 pm für Co1-P1, 218,5 pm für Co1-P3 bis 218,6 pm für Co1-P2 allesamt unterhalb 220 pm, was durch die pentagonale Koordination, den sterisch anspruchslosen Carbonylliganden und

den daraus resultierenden Platzgewinn für die Phosphinliganden zu deuten ist. Dadurch rückt auch der Carbonylligand selbst näher ans Cobalt und liegt mit 169,3 pm knapp unterhalb 170 pm. Das zeigt jedoch auf den Co1-S1-Abstand kaum Auswirkung, der mit 226,5 pm eine im Vergleich zu den [P,S]-Eisenchelatkomplexen (typischerweise im Bereich von 230 pm) kurze Bindungslänge besitzt.

Abstand	[pm]	Abstand	[pm]
Co1-P1	216,1(6)	Co1-P2	218,6(8)
Co1-S1	226,5(9)	Co1-P3	218,5(8)
Co1-C19	169,3(9)	C19-O1	115,7(8)

Tab. 2.7 Ausgewählte Bindungslängen von **10**

Winkel	[°]	Winkel	[°]
P1-Co1-S1	86,65(3)	P1-Co1-P3	120,03(4)
S1-Co1-C19	177,61(14)	P2-Co1-P3	124,19(4)
P1-Co1-P2	114,62(4)		

Tab. 2.8 Ausgewählte Bindungswinkel von **10**

## Diskussion

Die Reaktion von **9** mit Kohlenmonoxid führt in sehr guten Ausbeuten zum monosubstituierten Carbonylkomplex **10**, in dem selektiv die *trans* zum Schwefel befindliche axiale Position vom Carbonylliganden eingenommen wird. Wie auch schon zuvor beim Eisen kann dieser Befund durch den sehr weichen Charakter des Schwefels erklärt werden, der den starken *trans*-Einfluss des Kohlenmonoxids gut abfängt, wodurch die thermodynamisch stabilste Konfiguration gebildet wird. Auf die Besetzung einer äquatorialen Position durch den CO-Liganden gibt es keinen Hinweis, was auch bei Beck<sup>[49]</sup> und Brand<sup>[21]</sup> bereits aufgefallen war.

### 2.3.3 Umsetzung von **9** mit *tert*-Butylisonitril

Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, dass das isoelektronische Isonitril ebenso wie Kohlenmonoxid einen Trimethylphosphinligand zu substituieren vermag, soll diese Derivatisierung auch bei der Cobaltverbindung **9** untersucht werden.

#### Synthese und Eigenschaften

Gibt man zu einer Lösung von **9** in THF bei Raumtemp. fünf Moläquivalente *tert*-Butylisonitril (s. Abb. 2.37), so kann man schon nach wenigen Minuten einen Farbwechsel von braun nach dunkelrot beobachten. Im abkondensierten Lösungsmittel kann man durch Zugabe von Iodmethan drei Moläquivalente Tetramethylphosphoniumiodid ausfällen, was einen ersten Hinweis auf vollständige Substitution aller drei Phosphinliganden gibt. Aus Pentan kristallisieren bei Raumtemp. bereits nach einem Tag dunkelrot schimmernde Kristalle, die unbegrenzte Luftstabilität zeigen und beim Verreiben nicht mehr den typischen Phosphingeruch aufweisen.

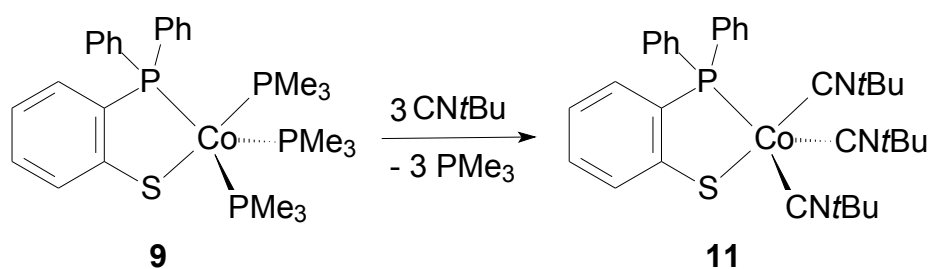


Abb. 2.37 Syntheseweg von Komplex **11**

#### Spektroskopische Untersuchungen

Ein deutliches Anzeichen für eine totale Substitution aller drei Phosphinliganden lässt sich dem IR-Spektrum von **11** entnehmen. Hier sieht man, dass die für koordiniertes Trimethylphosphin charakteristische  $\nu_1$ -Bande im Bereich

von 940 bis 950  $\text{cm}^{-1}$  fast völlig verschwunden ist. Die Isonitrilliganden zeigen eine sehr breite Valenzschwingungsbande mit einer Aufspaltung bei 2096 und 1950  $\text{cm}^{-1}$ . Diese könnte auf unterschiedliche Positionen (axial und äquatorial) zurückzuführen sein.

Die Resonanzen der drei Isonitrilliganden fallen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf ein einziges Singulett bei 1,38 ppm zusammen und die Protonen des  $[P,S]$ -Liganden finden sich zwischen 6,71 und 7,77 ppm.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt sich der Isonitrilkohlenstoff bei 167,8 ppm. Die Methylgruppen des *tert.*-Butylrestes sieht man bei 30,6 und der dazugehörige quartäre Kohlenstoff bei 55,8 ppm.

Wie zu erwarten, registriert man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur noch ein Singulett bei 63,4 ppm, das dem Chelatphosphor zugeordnet werden muss.

## Diskussion

Mit *tert.*-Butylisonitril lassen sich im Vergleich zu Kohlenmonoxid alle drei Phosphinliganden von Verbindung **9** substituieren; ein monosubstituiertes Produkt ist auch bei stöchiometrisch kontrollierter Zugabe des Isonitrilliganden nicht darstellbar (Abb. 2.38).

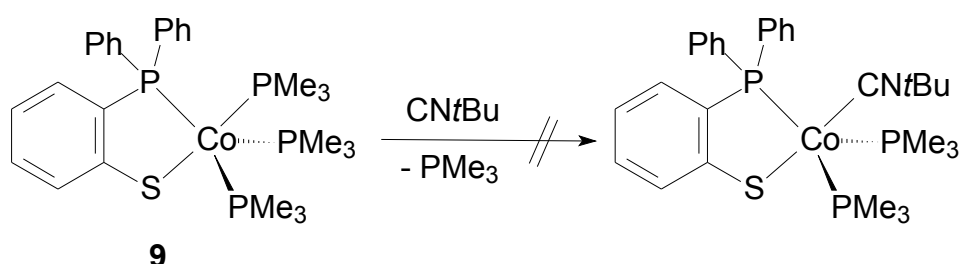


Abb. 2.38 Monosubstitution mit *tert.*-Butylisonitril gelingt bei **9** nicht

Hier zeigt sich sehr deutlich die schwächer ausgeprägte  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft des Isonitrils im Vergleich zum Carbonylliganden, der bereits nach Monosubstitution das Cobaltzentrum von **10** derart an Elektronendichte verarmt, dass ein zweites Kohlenmonoxidmolekül nicht mehr koordiniert werden kann.

Der im Vergleich zur Eisenverbindung **1** erreichte höhere Substitutionsgrad bei Komplex **9**, resultiert aus der  $3d^8$ -Elektronenkonfiguration der Cobalt(I)-Verbindung. Wird bei **1** ( $3d^6$ -Konfiguration) nur Monosubstitution erzielt, so ermöglichen die beiden zusätzlichen Metallvalenzelektronen bei **9** den vollständigen Austausch aller Phosphinliganden.

### Reaktion mit Olefinen

Arbeiten von Beck<sup>[49]</sup> und Brand<sup>[21]</sup> zeigten, dass bei  $[P,M]$ - bzw.  $[P,O]$ -Cobalt(I)-Komplexen die Substitution eines Trimethylphosphinliganden durch Olefine, z. B. Ethen, möglich ist. Die Fähigkeit, Olefine zu koordinieren, macht solche Verbindungen, wie in der Einleitung beschrieben, zu möglichen Katalysatorsystemen für die Olefinoligo- oder auch -polymerisation.

### Syntheseversuch und Diskussion

Setzt man **9** bei Raumtemp. in THF unter 1 bar Ethen, so kann man zwar nach wenigen Minuten einen Farbwechsel von braun nach rot beobachten, was durch Ethenkoordination verursacht wird, aber schon beim Abkondensieren des Lösungsmittels verschwindet die rote Farbe wieder und man erhält das unsubstituierte Edukt **9** zurück. Selbst aus ethenhaltigen THF-Lösungen bei  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelingt es nicht, einen Ethencobaltkomplex zu kristallisieren. Variation der Reaktion durch Einsatz von akzeptorsubstituierten Olefinen wie z. B. Dimethylfumarat oder Diethylmaleat, was bei Brand<sup>[21]</sup> zu entsprechenden  $[P,O]$ -Cobaltkomplexen mit koordiniertem Fumarat führte, bzw. donorsubstituierten Olefinen wie das Cyclopenten lässt selbst in Lösung keinen Farbwechsel erkennen.

### 2.3.4 Reaktion von **9** mit Iodmethan

Die oxidative Addition von Iodmethan an  $\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4$ , die stereospezifisch unter Ausbildung eines Dimethyliodo-Cobalt(III)-Komplexes mit meridionaler Anordnung der Liganden verläuft, ist schon lange literaturbekannt.<sup>[51]</sup> Reaktionen von  $[P,N]$ - bzw.  $[P,O]$ -Cobalt(I)-Komplexen mit Iodmethan erlauben jedoch nur die Bildung einer paramagnetischen Iodocobalt(II)-Spezies<sup>[49]</sup> unter Erhalt des Chelatrückgrats. Konkurrierende Quatärnisierungen des Chelatphosphors konnten in beiden Fällen nicht observiert werden. Daher galt es zu prüfen, ob mit dem  $[P,S]$ -Cobalt(I)-System die oxidative Addition zur Generierung der entsprechenden Cobalt(III)-Iodomethylverbindung möglich ist oder ob analoge Zersetzung wie bei Beck<sup>[49]</sup> lediglich zur  $[P,S]$ -Iodocobalt(II)-Spezies führt.

### Synthese und Eigenschaften

Pipettiert man zu einer Lösung von **9** in THF zwei Moläquivalente Iodmethan bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und lässt die Komponenten über einen Zeitraum von etwa sechs Stunden reagieren, wobei sich die Reaktionsmischung von braun nach violett färbt und durch langsam ausfallendes Tetramethylphosphoniumiodid heterogen wird, so kann man nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. und mehrfache Extraktion mit Pentan die Iodoverbindung **12** durch Kristallisation bei  $4\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 75 % als dunkelviolette Quader erhalten (s. Abb. 2.39). In THF und Ether ist **12** gut, in Pentan nur mäßig löslich. Die Kristalle überdauern ohne nachweisbare Zersetzung einen Tag an der Luft.

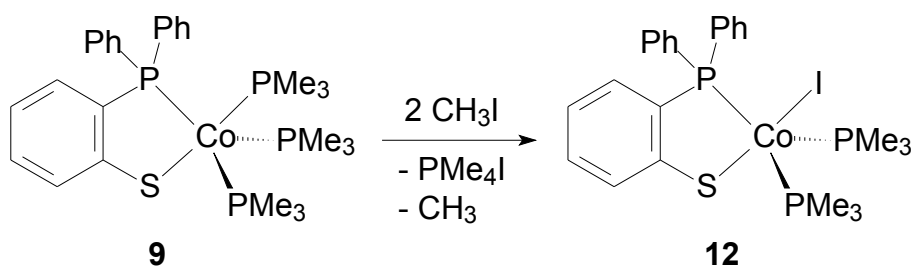


Abb. 2.39 Umsetzung von **9** mit Iodmethan

## Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von **12** zeigt bis auf die typischen Banden des aromatischen Systems und koordiniertes Trimethylphosphin keine weiteren charakteristischen Schwingungen.

Aufgrund des Paramagnetismus der Cobalt(II)-Verbindung **12**, lassen sich keine brauchbare NMR-Spektren aufnehmen.

## Diskussion

Mit Iodmethan reagiert **9** zur fünffach koordinierten Iodocobalt(II)-Spezies **12**, deren genaue Molekülstruktur durch den vorhandenen Paramagnetismus sowie mangelnde Kristallqualität auch durch Röntgenbeugung nicht aufgeklärt werden konnte und in Abb. 2.39 nur als Strukturvorschlag mit trigonal bipyramidaler Konfiguration anzusehen ist. Die Summenformel von **12** wird jedoch durch die Elementaranalyse bestätigt, in der der gefundene Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Phosphorgehalt sehr gut mit den berechneten Werten übereinstimmt. Somit zeigt auch die *[P,S]*-Verbindung **9** die gleiche Reaktivität, die auch schon von *Beck* und *Brand* bei den analogen *[P,N]*- und *[P,O]*-Cobalt(I)-Chelatkomplexen gefunden wurde. Das Schicksal der nach Abb. 2.39 frei werdenden Methylgruppen bleibt zwar ungeklärt, jedoch erscheint eine intermolekulare Ethaneliminierung aus zwei Methylcobalt(III)-Intermediaten als plausibel.

### 2.3.5 Synthese von Methyl-2-(diphenylphosphino)thiophenolato-*[P,S]*-bis(trimethylphosphin)cobalt(II) (**13**)

Im Abschnitt 2.3.1 wurde gezeigt, dass  $\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4$  unter Methaneliminierung mit Phosphinothiophenol zum *[P,S]*-Cobalt(I)-Komplex **9** abreagiert. Interessant

ist daher die Fragestellung, ob man mit  $\text{CoMe}_2(\text{PMe}_3)_3$  und dem Thiophenol-Prächelatligen durch analoge Reaktion eine  $[P,S]$ -Methylcobalt(II)-Verbindung synthetisieren kann. Da Methylkomplexe prinzipiell zu Insertionsreaktionen gegenüber Olefinen oder Kohlenmonoxid befähigt sind, besitzen solche Verbindungen Modellcharakter beispielsweise für die Ethenoligomerisation.

## Synthese und Eigenschaften

Die Methylcobalt(II)-Verbindung **13** lässt sich auf zwei verschiedenen Wegen, wie in Abb. 2.40 beschrieben, darstellen. Zum einen kann  $\text{CoMe}_2(\text{PMe}_3)_3$  in Pentan mit Phosphinothiophenol unter Methaneliminierung zum Cobalt(II)-Komplex **13** umgesetzt werden (Weg **a**). Limitierender Faktor dieses Reaktionsweges ist die schlechte Löslichkeit des Phosphinothiophenols in Pentan. Eine zweite, elegantere Methode zur Synthese von **13** stellt die oxidative Addition von *o*-Phosphinothioanisol an  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  dar (Weg **b**), die mit Ausbeuten zwischen 75 bis 80 % dem ersten Weg (**a**) überlegen ist. Aus dunkelbraunen Pentanlösungen kann man schon nach zwei Tagen bei Raumtemp. schwarze, quaderförmige Kristalle isolieren, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

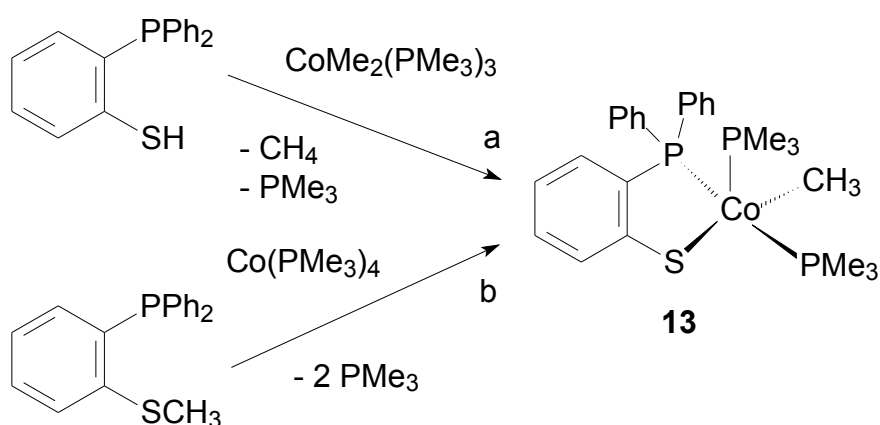


Abb. 2.40 Die beiden Synthesewege der Methylcobalt(II)-Verbindung **13**



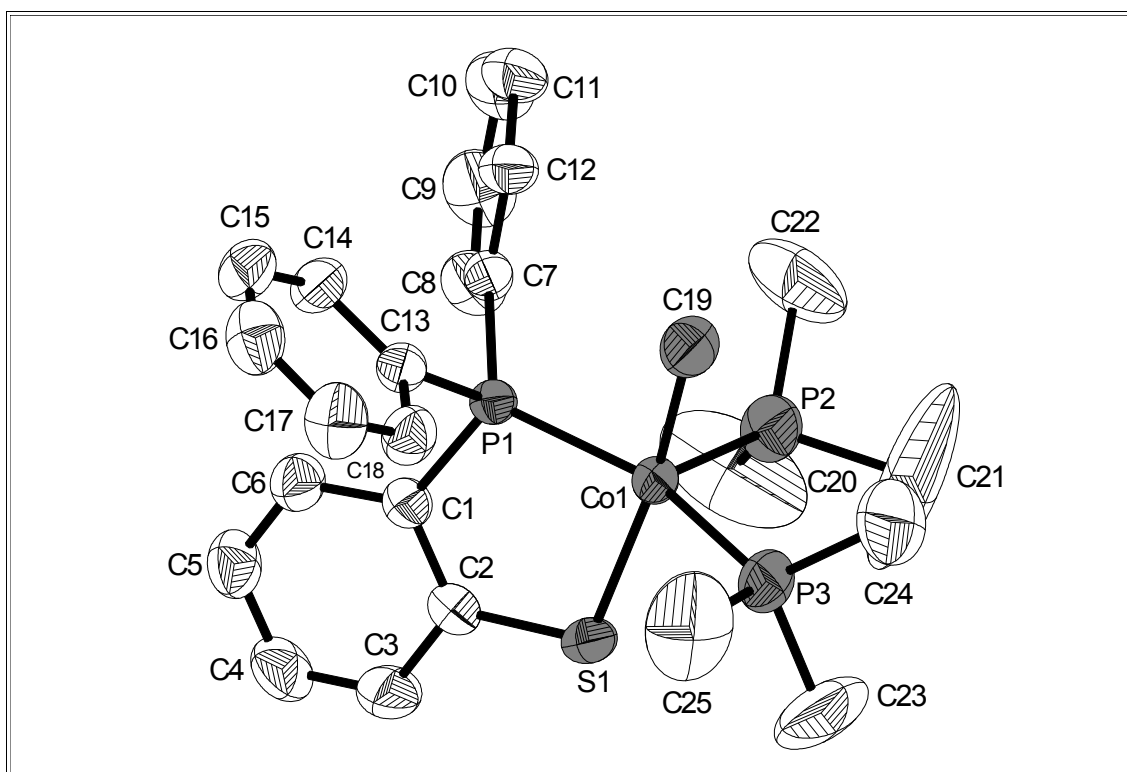
## Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von **13** zeigt neben koordiniertem Phosphin und den Schwingungsbanden des  $[P,S]$ -Liganden, nur noch eine relevante Absorptionsbande bei  $1162\text{ cm}^{-1}$ , die der Deformationsschwingung der  $\text{CoCH}_3$ -Gruppe zuzuordnen ist.

## Molekülstruktur von **13**

Ein schwarzer Einkristall von **13** ( $0.50\text{ mm} \times 0.40\text{ mm} \times 0.20\text{ mm}$ ) wurde auf einem Glasfaden angebracht. Die Strukturlösung mit Hilfe von Direkten und Fourier-Methoden gelang im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ , wobei die Atome Co, S, P und C anisotrop verfeinert und die H-Atome auf idealisierten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren fixiert wurden. Es ergab sich ein  $R_1$ -Wert von 0,0530. Genauere Angaben zu ausgewählten Bindungslängen und -winkeln finden sich in den Tabellen 2.9 und 2.10. Weitere Details wie Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 7.6 im Anhang gelistet. In Abb. 2.41 ist die Molekülstruktur von **13** als ORTEP-Plot dargestellt. Die Koordinationssphäre um das Cobaltzentrum ist dunkelgrau unterlegt.

In Abb. 2.41 kann man eine quadratisch pyramidale Anordnung der Liganden um das Zentralatom Cobalt erkennen. Die Atome P1, C19, P3 und S1 bilden die Grundfläche und P2 besetzt die apikale Position. Das Cobaltatom liegt etwas oberhalb der Grundfläche, was sich anhand der Winkel verifizieren lässt, die P2 mit Co1 zu P1 ( $104,1^\circ$ ), C19 ( $95,7^\circ$ ), P3 ( $103,2^\circ$ ) und S1 ( $97,6^\circ$ ) bildet. Dabei liegen aus sterischen Gründen die P-P-Winkel über  $100^\circ$ . Die Winkel, welche die Ecken der Grundfläche zueinander einnehmen, liegen zwischen  $87,6$  bis  $89,7^\circ$  und kommen damit einem Quadrat recht nahe.


Abb. 2.41 ORTEP-Plot von **13**

Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]
Co1-P1	219,1(4)	Co1-P3	221,3(4)
Co1-S1	226,3(1)	Co1-C19	201,9(3)
Co1-P2	224,9(1)		

Tab. 2.9 Ausgewählte Bindungslängen von **13**

Winkel	[°]	Winkel	[°]
P1-Co1-S1	87,59(3)	P2-Co1-P3	103,17(4)
S1-Co1-C19	166,78(9)	P2-Co1-S1	97,57(4)
P1-Co1-P3	152,75(4)	P2-Co1-C19	95,65(10)
P1-Co1-P2	104,07(4)		

Tab. 2.10 Ausgesuchte Bindungswinkel von **13**

Die quadratisch pyramidale anstatt einer trigonal bipyramidalen Koordination ist bei Cobalt(II)-Komplexen nicht ungewöhnlich. Die große Koordinationslücke

gegenüber dem apikalen Phosphinligand P2 könnte auf einen Hydridliganden in dieser Position deuten, der neben dem Cobaltatom nur schwer detektiert werden könnte. Der Paramagnetismus und das Fehlen einer Co-H-Valenzbande im IR-Spektrum im Bereich zwischen 1800 bis 1900  $\text{cm}^{-1}$  schließen jedoch eine solche Co(III)-Hydridomethylspezies aus. Der Beißwinkel P1-Co1-S1 entspricht mit  $87,6^\circ$  den Erwartungen und die Planarität des fünfgliedrigen Chelatrings ist durch dessen Winkelsumme von  $539,9^\circ$  gegeben.

Die Co1-P-Bindungslängen liegen mit 219,1 pm (Co1-P1), 224,9 pm (Co1-P2) und 221,3 pm (Co1-P3) in üblichen Bereichen. Auch die Abstände Co1-S1 mit 226,3 pm und Co1-C19 mit 201,9 pm stimmen mit vergleichbaren Komplexen gut überein. Wiederum zeigt sich, dass der Ligand mit dem stärksten *trans*-Einfluss (C19) die energetisch günstige Position *trans* zum Schwefel einnimmt und damit im Gegensatz zum analogen [P,N]-Methylcobalt(II)-Komplex steht, bei dem die Methylgruppe *trans* zum Chelatphosphor koordiniert ist und somit dem wesentlich härteren Amidoliganden ausweicht.<sup>[49]</sup>

## Diskussion

Wie schon bei  $\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4$  beobachtet, reagiert auch  $\text{CoMe}_2(\text{PMe}_3)_3$  unter Methaneliminierung mit Phosphinothiophenol zum Cobalt(II)-Komplex **13**. Diese Verbindung lässt sich nur in Pentan darstellen, da sie sich in Donorsolventien wie Ether oder THF rasch zersetzt, wobei der Cobalt(II)-Bischelatkomplex **14** als eines der Zersetzungsprodukte identifiziert werden kann. Der Komplex **13** zeigt somit genau wie Methylcobalt-Phenolatokomplexe gleiches Reaktionsverhalten in koordinierenden Lösungsmitteln. Die sowohl in der Reaktionszeit als auch der Ausbeute bessere und elegantere Darstellungsalternative führt über oxidative Addition von  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  in die S-CH<sub>3</sub>-Bindung des Phosphinothioanisols unter Ausbildung der quadratisch pyramidalen Methylcobalt(II)-Verbindung **13**. Ein analoger [P,N]-Methylcobalt(II)-Komplex mit quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie, die durch Röntgenstrukturanalyse be-

stätigt wurde, wurde von Beck<sup>[49]</sup> dargestellt. Ein  $[P,O]$ -Methylcobalt(II)-System ist nicht bekannt. Auch diese Variante ist nur in Pentan ein gangbarer Weg, da in Ether oder THF die bereits erwähnte Zersetzung eintritt.

### 2.3.6 Darstellung des $[P,S]$ -Cobalt(II)-Bischelatkomplexes **14**

#### Synthese und Eigenschaften

Die Synthese des Bischelatkomplexes **14** gelingt nach Abb. 2.42 unter analogen Bedingungen wie zur Darstellung von **13**, jedoch mit geänderter Stöchiometrie von 2:1 für Ligand zu Cobaltkomplex. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. und Waschen mit 30 mL Pentan erhält man den Bischelatkomplex **14** als hellbraunes Pulver in einer Ausbeute von 90 %. Längeres Trocknen am dyn. Vak. muss vermieden werden, da sonst unter Dissoziation des Trimethylphosphinliganden, Umwandlung in den bereits literaturbekannten vierfach koordinierten, quadratisch planaren Bischelatkomplex erfolgt<sup>[34]</sup>. Zugabe von Trimethylphosphin regeneriert den quadratisch pyramidalen Bischelatkomplex **14**.

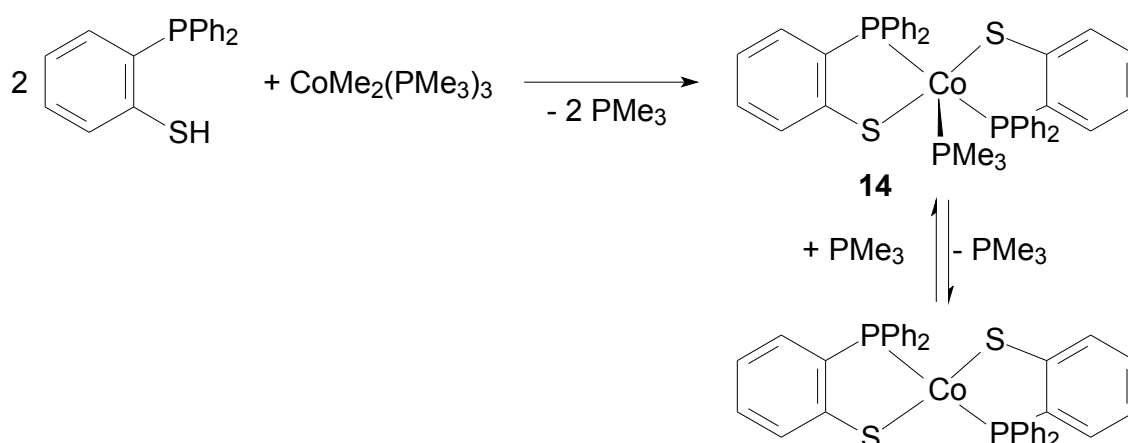


Abb. 2.42 Darstellung des Bischelatkomplexes **14**

## Spektroskopische Untersuchungen

Information über die Zusammensetzung des Bischelatkomplexes **14** erhält man aus dem IR-Spektrum, in dem man neben den typischen Banden des aromatischen Ligandrückgrats noch die  $\nu_1$ -Bande eines koordinierten Trimethylphosphinliganden bei  $949\text{ cm}^{-1}$  detektiert.

## Diskussion

Der Paramagnetismus von **14** erschwert NMR-spektroskopische Untersuchungen. Lediglich das IR-Spektrum gibt einen Hinweis auf die Zusammensetzung anhand charakteristischer Banden für den  $[P,S]$ -Liganden und das koordinierte Trimethylphosphin. Eine solche Zusammensetzung wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Der quadratisch pyramidale Bau von **14** mit *trans*-ständigen Chelatliganden kann sowohl durch Vergleich mit literaturbekannten  $[P,S]$ -Cobaltbischelatkomplexen als auch durch eine angefertigte Molekülstruktur bestätigt werden.<sup>[33,34]</sup> Bei den analogen  $[P,O]$ -Cobaltbischelatverbindungen von *Brand*, wird ausschließlich *cis*-Konfiguration vorgefunden.<sup>[21]</sup>

### 2.3.7 Synthese von Dimethyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato- $[P,S]$ -bis(trimethylphosphin)cobalt(III) (**15a, b**)

Wie schon die Versuche der oxidativen Addition von Iodmethan an Cobalt(I)-Chelatkomplexe zeigten, ist die Generierung solcher Methylcobalt(III)-Spezies eine über diesen Weg nicht durchführbare Reaktion. Deshalb soll, wie auch schon zuvor bei  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  vorgestellt, die oxidative Addition des Phosphinothioanisols an  $\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4$  hinsichtlich einer praktikablen Darstellungsweise für einen  $[P,S]$ -Methylcobalt(III)-Komplex untersucht werden.

## Synthese und Eigenschaften

Die Darstellung der Dimethylcobalt(III)-Verbindung **15** gelingt durch Umsetzen von  $\text{CoMe(PMe}_3)_4$  mit einem Moläquivalent *o*-Phosphinothioanisol in Pentan bei Raumtemp. (Abb. 2.43). Durch die langsame Reaktion, bedingt durch die geringe Löslichkeit des Thioanisols, kann man einen Farbwechsel nur schwer verfolgen. Nach 16 h wird die rotbraune Lösung filtriert und bei Raumtemp. zur Kristallisation gebracht. Die enorme Kristallisationsfreudigkeit von **15** zeigt sich bereits nach zwei bis drei Stunden durch Bildung sehr vieler Keimgruppierungen, die nach 24 h zu prächtigen trapezoiden, weinroten Pyramiden mit spiegelnden Flächen und scharf definierten Kanten angewachsen sind und eine Größe von bis zu fünf mm erreichen. Durch Dekantieren und Einengen der Mutterlauge kann man bis zu vier Kristallfraktionen mit einer Ausbeute von insgesamt 85 % isolieren, wobei **15** in zwei isomeren Formen erhalten wird. Die für Cobalt(III)-Komplexe übliche Stabilität gegenüber Luftsauerstoff wird auch bei der Dimethylspezies **15** gefunden, die in kristalliner Form mehrere Wochen unbeschadet an der Luft persistiert.

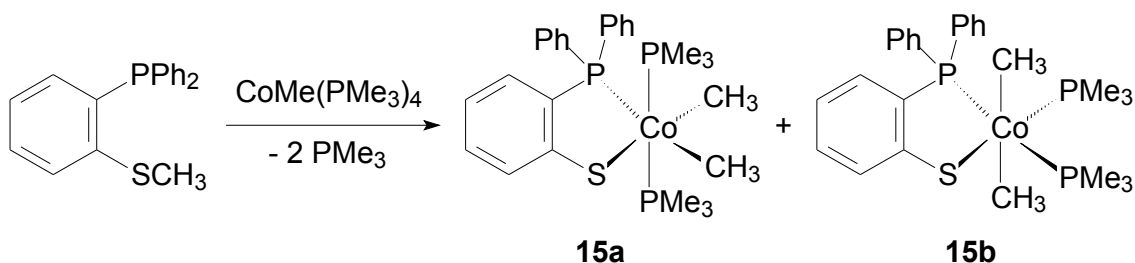


Abb. 2.43 Reaktionsschema zur Darstellung von **15a, b**

## Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von **15** zeigt nicht nur die typischen Absorptionen, welche vom  $[\text{P}, \text{S}]$ - und den Trimethylphosphinliganden verursacht werden, sondern noch die beiden scharfen Cobalt-Methyl-Deformationsschwingungen bei 1182 und 1145  $\text{cm}^{-1}$ . Auch die gelbe Farbe der Nujolverreibung gibt ein erstes Indiz

für eine Co(III)-Verbindung. In Abb. 2.44 ist ein Ausschnitt dieses Spektrums zu sehen.

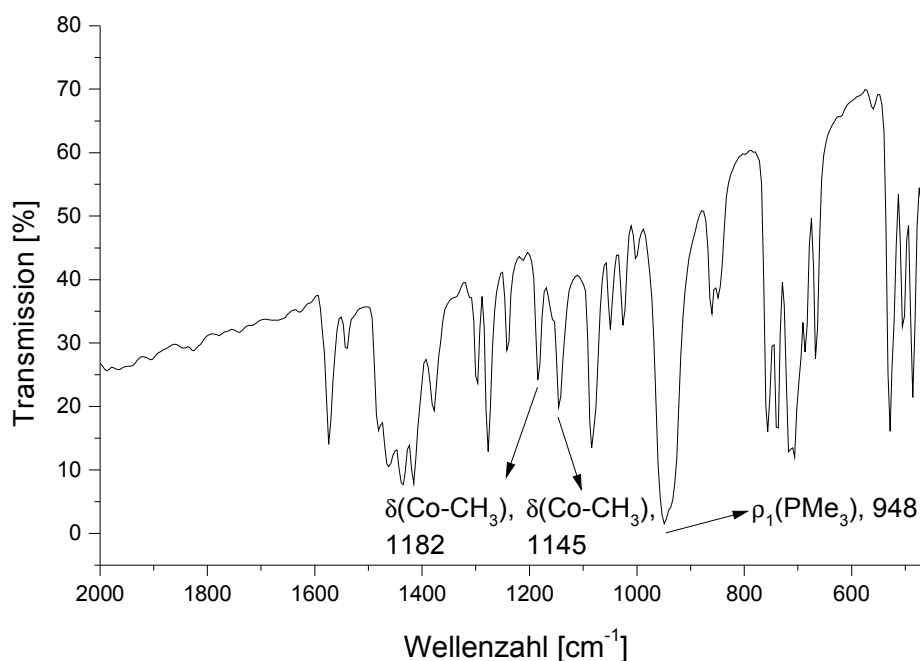


Abb. 2.44 IR-Spektrum von Komplex **15**

Da Verbindung **15** bei Raumtemp. Ligandendynamik zeigt und selbst im wenig polaren Toluol sich bereits langsam zersetzt, konnten keine hochaufgelösten NMR-Spektren erhalten werden.

Dennoch kann man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei 233 K das Vorhandensein zweier Isomere ausmachen, deren Strukturen in Abb. 2.43 dargestellt sind. Die Resonanz des Chelatphosphors im Hauptisomer **15a** wird bei 51,8 ppm als verbreitertes Singulett registriert und die beiden zueinander *trans*-ständigen, isochronen Phosphinliganden findet man bei 2,7 ppm ebenfalls als breites Singulett. Isomer **15b**, welches drei anisochrone Phosphorkerne aufweist, zeigt zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von 261 Hz bei 64,6 ppm (Chelatphosphor) und bei 14,9 ppm (*trans*-ständiger Phosphinligand) und ein verbreitertes Singulett bei -9,3 ppm (*cis*-ständiger Phosphinligand).

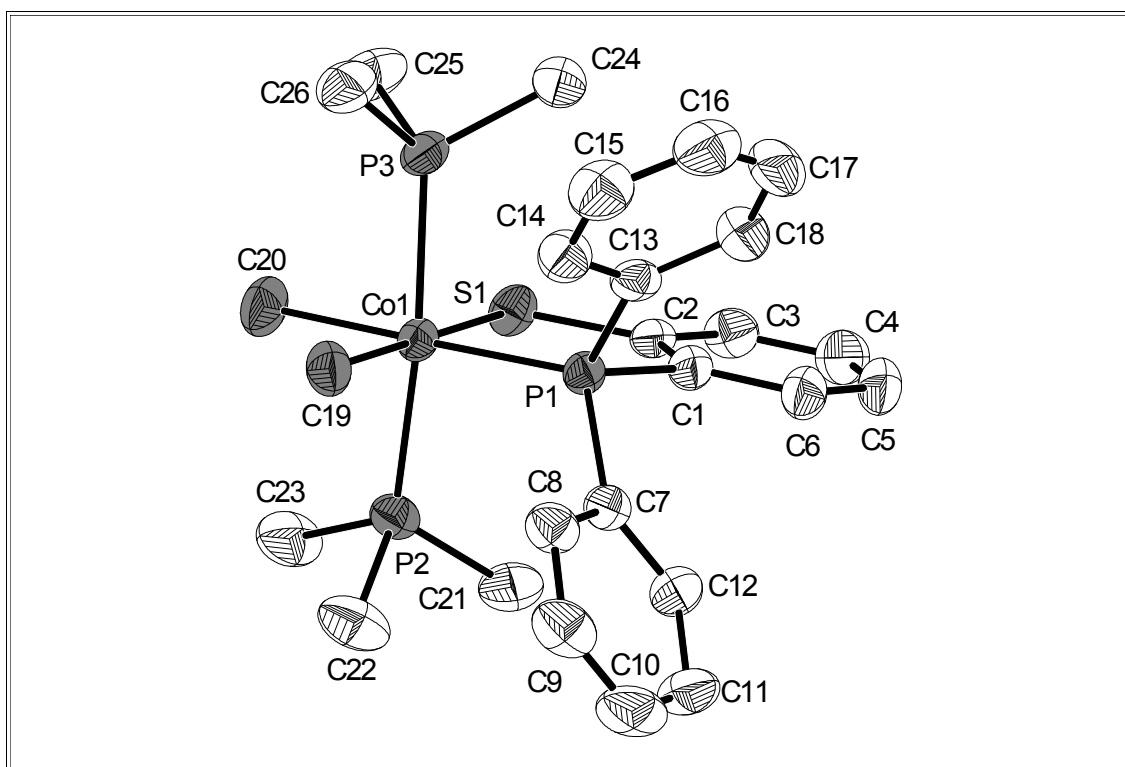
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen bei 253 K, lässt sich das Verhältnis der beiden Isomere am besten anhand der Resonanzen der Methylgruppen bestimmen. Isomer **15b**, welches zwei *trans*-ständige und damit isochrone Methylgruppen aufweist, zeigt die entsprechende Resonanz bei 0,23 ppm in Form einer quartettartigen Aufspaltung und einer Kopplungskonstanten von 7 Hz. Die beiden *cis*-ständigen Methylgruppen von **15a** findet man bei 0,06 (breites Triplett) und -0,17 ppm (breites Quartett), jeweils mit einer 9 Hz Kopplung.

### Molekülstruktur von **15a**

Zur Röntgenstrukturanalyse von **15a** wurde ein weinroter Einkristall (0.50 mm x 0.50 mm x 0.40 mm) mittels Epoxidharz auf einen Glasfaden geklebt. Wiederum gelang die Lösung der Struktur mit Hilfe Direkter und Fourier-Methoden in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n im monoklinen Kristallsystem. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren fixiert, wohingegen alle schwereren Atome anisotrop verfeinert wurden. Die Strukturlösung ergab einen R<sub>1</sub>-Wert von 0,0552. Nachfolgend sind in den Tabellen 2.11 und 2.12 ausgewählte Bindungsparameter angegeben. Weitergehende Informationen sind im Anhang in den Tabellen 7.7 aufgeführt.

Abb. 2.45 zeigt den oktaedrischen Bau von **15a** mit zueinander *trans*-ständigen Phosphinliganden, die aufgrund ihres Platzbedarfs unter einem Winkel P2-Co1-P3 = 165,2° von P1 in Richtung C20 weggebeugt sind. Die beiden Achsen P1-Co1-C20 und S1-Co1-C19 spannen Winkel von 177,8 bzw. 177,6° auf und liegen damit sehr nahe an der idealen Geometrie, was vor allem dem geringen sterischen Anspruch der beiden Methylgruppen anzurechnen ist. Der Beißwinkel P1-Co1-S1 liegt mit 88,3° im üblichen Bereich. Die Winkelsumme im fünfgliedrigen Metallacyclus zeigt mit 539,8° Planarität an.



Abb. 2.45 ORTEP-Darstellung von **15a**

Auffallend sind die Bindungslängen Co1-S1 mit 229,4 pm und vor allem Co1-P1 mit 224,7 pm, die aufgrund des starken *trans*-Einflusses der beiden Methylgruppen C19 und C20 deutlich vergrößert sind. Die konkurrierenden *trans*-Einflüsse von P1 und C20 spiegeln sich auch im Abstand Co1-C20 wider, der mit 205,0 pm um 2,5 pm gegenüber der zum Schwefel *trans*-ständigen Methylgruppe größer ist. Die Abstände Co1-P2 und Co1-P3 nehmen mit 224,7 pm bzw. 223,9 pm erwartete Werte an.

Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]
Co1-P1	224,7(8)	Co1-S1	229,4(3)
Co1-P2	224,7(4)	Co1-C19	202,5(4)
Co1-P3	223,9(7)	Co1-C20	205,0(8)

Tab. 2.11 Ausgewählte Bindungslängen von **15a**

## NEUE ERGEBNISSE

Winkel	[°]	Winkel	[°]
P1-Co1-S1	88,32(3)	S1-Co1-C19	177,56(9)
P2-Co1-P3	165,20(4)	C19-Co1-C20	84,62(14)
P1-Co1-C20	177,83(10)	P3-Co1-C20	82,49(10)

Tab. 2.12 Ausgewählte Bindungswinkel von **15a**

## Diskussion

Auch an  $\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4$  gelingt die oxidative Substitution durch Phosphinothioanisol unter Ausbildung eines oktaedrischen Dimethylcobalt(III)-Komplexes, der in Lösung in zwei isomeren Formen **15a**, **b** mit *trans*-ständigen Phosphin- bzw. *trans*-ständigen Methylliganden vorliegt, wobei **15a** das Hauptisomer darstellt. Da bei der Einkristallanalyse nur das Isomer **15a** detektiert wurde, könnte man annehmen, dass durch Kristallisation aus Pentan die Reindarstellung von **15a** gelungen ist. In Donorsolventien wandelt sich **15** rasch in Zersetzungsprodukte um, deren Gemisch paramagnetische Eigenschaften zeigt.

Bei der homologen  $[\text{P}, \text{N}]$ -Dimethylcobaltverbindung konnte von Beck<sup>[49]</sup> das Vorhandensein nur einer einzigen Verbindung beobachtet werden, die wie **15a** zueinander *trans*-ständige Phosphinliganden aufwies. Ein isoelektronischer  $[\text{P}, \text{O}]$ -Komplex ist unbekannt.

## 2.4 Synthesen von 2-(Diphenylphosphino)-thiophenolato- $[P,S]$ -nickel(II)-Komplexen

### 2.4.1 Darstellung der $[P,S]$ -Hydridonickel(II)-Verbindungen **16** und **17**

$[P,O]$ -chelatisierte Hydridonickel-Spezies werden als reaktive Zwischenstufen im sog. SHOP-Prozess zur Ethenoligomerisierung angenommen.<sup>[9]</sup> Stabile Hydridonickelkomplexe sind in der Literatur nur wenig bekannt. *Keim* konnte einen solchen Hydridokomplex röntgenographisch charakterisieren.<sup>[7,8]</sup>

Etwas häufiger vertreten sind kationische Nickelhydridverbindungen mit schwach basischen, nicht koordinierenden Anionen. *Dal* gelang die Darstellung eines  $NiH(PMe_3)_4$ -Kations durch Protonierung von  $Ni(PMe_3)_4$  mit Phenol-derivaten.<sup>[22]</sup> Eine oxidative Addition der O-H-Bindung unter Ausbildung einer neutralen Hydridonickel(II)-Spezies konnte nicht erzielt werden.

Daher stellt das Phosphinothiophenol mit seinem weichen Schwefeldonor eine vielversprechende Möglichkeit zur Generierung von SHOP-ähnlichen  $[P,S]$ -Hydridonickel(II)-Verbindungen dar, die durch oxidative Addition eines weichen Nickel(0)-Zentrums in die S-H-Bindung erhalten werden könnten.

### Synthese und Eigenschaften

Setzt man nach Abb. 2.46  $Ni(PMe_3)_4$  oder  $Ni(PMe_3)_2(COD)$  in Pentan mit einem Moläquivalent des  $[P,S]$ -Liganden bei Raumtemp. und zur Stabilisierung der Hydridospezies **16** in Gegenwart eines fünffachen Überschusses an Trimethylphosphin um, so kann man nach 24 stündiger Reaktionszeit durch Filtration und Kristallisation bei  $-27\text{ }^\circ\text{C}$  rote, rechteckige Plättchen von **16** in Ausbeuten von 30 bis 40 % isolieren, die sich bereits ab  $65\text{ }^\circ\text{C}$  unter Gasentwicklung zersetzen. Die gute Löslichkeit in Pentan drückt die Ausbeuten

beträchtlich. Die Gewinnung eines Rohprodukts durch Entfernung aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. ist durch die rasche Zersetzungsreaktion zum hellgrünen *trans*-Bischelatkomplex unmöglich. In kristalliner Form ist **16** jedoch bei 20 °C mehrere Tage luftstabil.

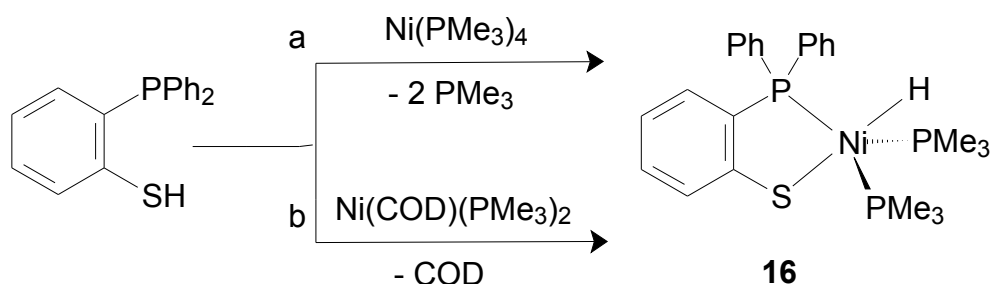


Abb. 2.46 Reaktionsschema zur Darstellung des Hydridonickelkomplexes **16**

## Spektroskopische Untersuchungen

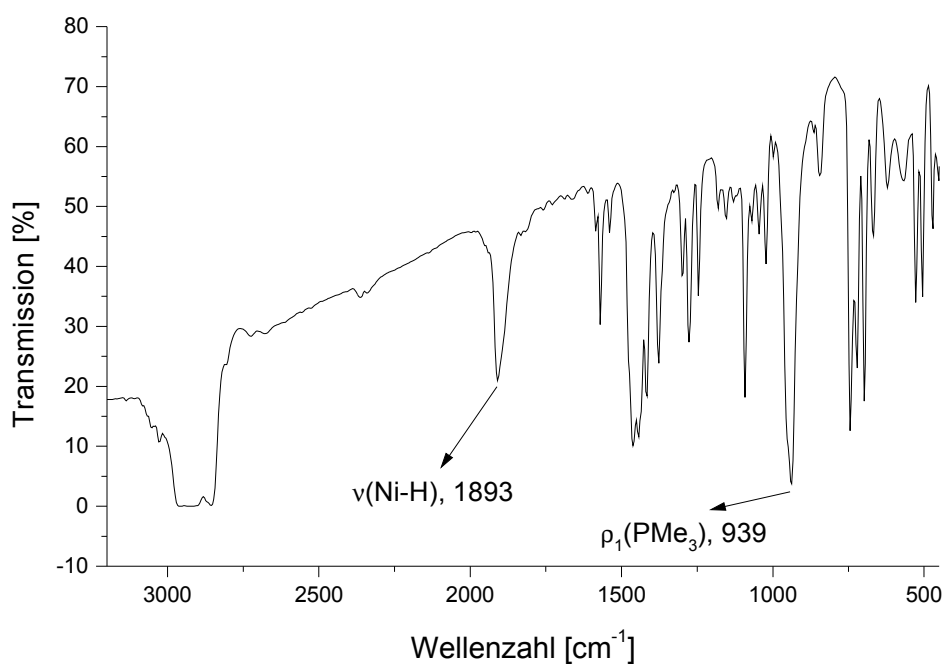


Abb. 2.47 IR-Spektrum von **16**

Im IR-Spektrum von **16** (Abb. 2.47) wird die Hydridonickelfunktion anhand der starken Ni-H-Valenzschwingungsbande bei  $1893\text{ cm}^{-1}$  zweifelsfrei erkannt. Daneben registriert man noch die typischen Absorptionen der koordinierten Liganden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sich die Resonanz des Hydrids bei  $-19,9\text{ ppm}$  als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J(\text{P}_{\text{Ch}}\text{H}) = 41\text{ Hz}$ , was eine Ligandendynamik der Trimethylphosphinliganden impliziert. Bei  $203\text{ K}$  ist der Ligandenaustausch so weit verlangsamt, dass das Signal in ein Dublett von Triplets mit den Kopplungskonstanten  $^2J(\text{P}_{\text{Ch}}\text{H}) = 45\text{ Hz}$  und  $^2J(\text{P}_{\text{Me}_3}\text{H}) = 9\text{ Hz}$  aufspaltet. Diese gefundene Multiplizität ist mit der Komplexgeometrie einer trigonalen Bipyramide vereinbar.

Auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt den trigonal bipyramidalen Bau von **16** mit drei Phosphindonoratomen in der trigonalen Ebene. Die Resonanz des Chelatphosphors ist bei  $57,5\text{ ppm}$  als doppeltes Dublett mit  $^2J(\text{P}_{\text{Ch}}\text{P}_{\text{Me}_3}) = 18$  und  $154\text{ Hz}$  zu erkennen, und das Signal der beiden Phosphinliganden findet sich bei  $-14,4\text{ ppm}$  als doppeltes Dublett mit den gleichen Kopplungskonstanten.

### Molekülstruktur von **16**

Ein hellrotes, dünnes Plättchen von **16** ( $0,50\text{ mm} \times 0,36\text{ mm} \times 0,02\text{ mm}$ ) wurde auf einem Glasfaden befestigt und der Röntgenbeugungsanalyse unterworfen. Die Kristallstruktur konnte in der Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem mittels Direkter und Fourier-Methoden gelöst werden und ergab einen R1-Wert von  $0,0485$ . Das Hydrid am Nickel wurde rechnerisch verfeinert, alle anderen Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen fixiert. Die Atome Ni, S, P und C wurden anisotrop verfeinert. Genauere Angaben zur Messung und Strukturlösung sind den Tabellen 7.9 im Anhang zu entnehmen. Die Abb. 2.48 zeigt die ORTEP-Darstellung von **16** und die darauf folgenden Tabellen 2.13 und 2.14 einen Satz ausgewählter Bindungsparameter.

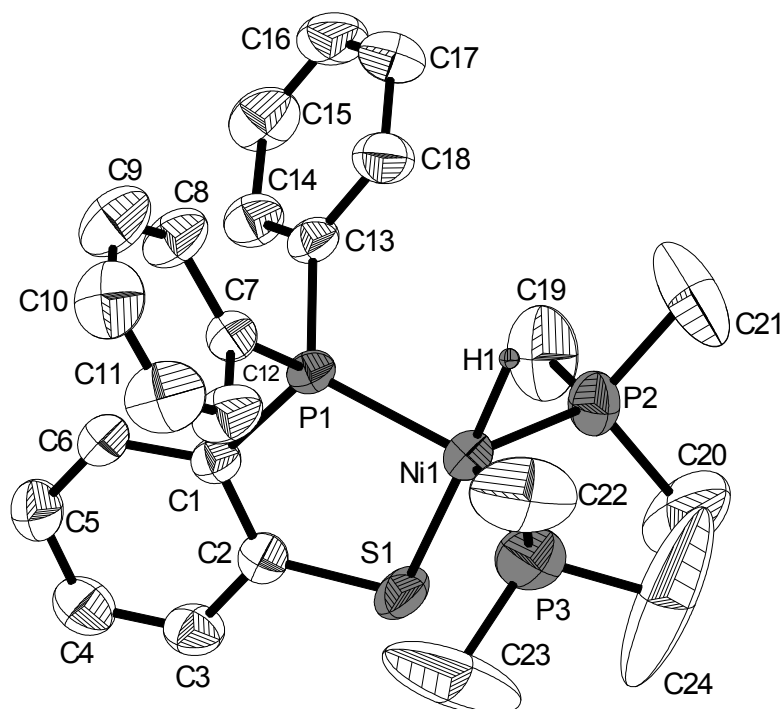


Abb. 2.48 ORTEP-Darstellung von **16**

Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]
Ni1-H1	150,3(32)	Ni1-P2	221,4(2)
Ni1-S1	223,7(2)	Ni1-P3	218,2(3)
Ni1-P1	214,6(1)		

Tab. 2.13 Ausgewählte Bindungslängen von **16**

Winkel	[°]	Winkel	[°]
P1-Ni1-S1	90,58(3)	P3-Ni1-P1	127,15(4)
S1-Ni1-H1	177,82(127)	P2-Ni1-H1	85,16(123)
P1-Ni1-P2	116,05(4)	P3-Ni1-H1	85,28(128)
P2-Ni1-P3	115,40(4)		

Tab. 2.14 Ausgewählte Bindungswinkel von **16**

In Abb. 2.48 lässt sich die trigonal bipyramidale Struktur von **16** mit den Phosphinliganden in der pseudotrigonalen Ebene und der Achse erkennen, die

von S1-Ni1-H1 gebildet wird. Diese Achse schließt einen Winkel von  $177,8^\circ$  ein und weist damit Idealwerte auf. Die Winkel innerhalb der Ebene zeigen mit P1-Ni1-P3 von  $127,2^\circ$  nur eine größere Abweichung von  $120^\circ$ , was durch den geringen Raumbedarf des Hydridliganden in der trigonal bipyramidalen Konfiguration leicht erklärbar ist. Hierdurch ist es dem Phosphinliganden P3 möglich, durch einen fehlenden *trans*-ständigen Liganden, näher an das Nickelzentrum zu rücken, was seinen Kegelwinkel auf den gefundenen Wert von  $127,2^\circ$  aufweitet. Da die trigonal bipyramidale Konfiguration den beiden Trimethylphosphinliganden viel Raum bietet, sind die äquatorialen Winkel H1-Ni1-P2 mit  $85,2^\circ$  bzw. H1-Ni1-P3 mit  $85,3^\circ$  nicht weit vom Idealwert entfernt. In oktaedrischen Konfigurationen wie bei **2a** wird ein Winkel von  $74^\circ$  detektiert. Die Planarität des Chelatringes kann durch dessen Winkelsumme von  $539,9^\circ$  verifiziert werden und der Beißwinkel P1-Ni1-S1 liegt mit  $90,6^\circ$  nur minimal oberhalb bekannter Werte.

Die Ni1-P-Abstände sind mit 214,6 pm (Ni1-P1), 221,4 pm (Ni1-P2) und 218,2 pm (Ni1-P3) sehr kurz, was durch optimale Raumerfüllung in der trigonalen Ebene möglich wird. Der *trans*-Einfluss des Hydridliganden zeigt auf den Schwefel kaum Auswirkungen, der Abstand Ni1-S1 ist mit 223,7 pm vergleichsweise kurz. Die Bindungslänge Ni1-H1 befindet sich mit 150,3 pm im erwarteten Bereich.

## Diskussion

Mit dem Prächelatlignand *o*-Phosphinothiophenol gelingt durch oxidative Substitution an Nickel(0)-Zentren die Synthese des in kristalliner Form stabilen Hydridonickel(II)-Komplexes **16**. In Lösung kann man nur durch sehr hohe Trimethylphosphin-Konzentrationen die Zersetzungsreaktion zum Bischelatkomplex und  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  unterdrücken. Der zwingend für die Stabilität erforderliche Erhalt der koordinativ gesättigten Hydridonickelverbindung **16** lassen starke Zweifel an einer SHOP-Aktivität aufkommen, da die für die Katalyse nötige unterkoordinierte Verbindung nicht stabil ist und innerhalb weniger

Minuten zum Bischelatkomplex abreagiert. Das Schema in Abb. 2.49 soll diesen Zersetzungszyklus veranschaulichen.

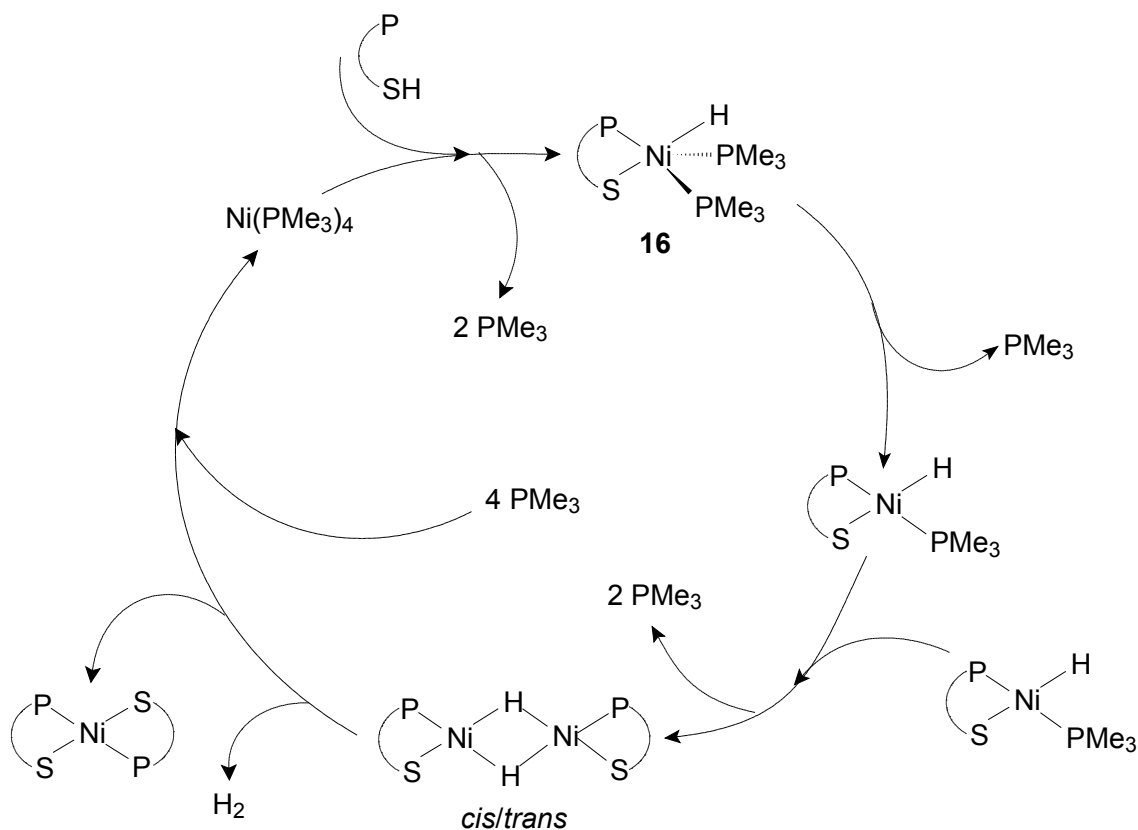


Abb. 2.49 Postulierter Zersetzungszyklus von **16**

Wie in Abb. 2.49 dargestellt, dissoziiert im einleitenden Schritt ein Phosphinligand von Komplex **16**. Zwei dieser unterkoordinierten, quadratisch planaren Nickelspezies bilden ein Hydrido-verbrücktes Dimer, welches *cis* oder *trans* konfiguriert sein kann. In einer Reaktionsfolge, in der es zur Eliminierung von Wasserstoff und des *trans*-Bischelatkomplexes kommt, wird durch Assoziation von vier Trimethylphosphinliganden das formal auftretende „nackte“ Nickel zu Ni(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> regeneriert und der Kreis geschlossen.



### 2.4.2 Reaktion mit 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp)

Um den in Lösung empfindlichen Komplex **16** vor der Zersetzung zum Bis-chelatkomplex zu schützen, soll mittels Austausch von zwei labilen Phosphinliganden gegen den zweizähnigen  $[P,P]$ -Chelatliganden dppp eine Stabilisierung der Hydridoverbindung erreicht werden.

#### Synthese und Eigenschaften

Der Ligandaustausch nach Abb. 2.50 gelingt durch Zugabe von dppp, gelöst in THF, zu einer Lösung von **16** in THF in Gegenwart eines fünffachen Phosphinüberschusses. Nach fünfminütiger Reaktionszeit werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Hydrido(dppp)nickelkomplex **17** als orange-farbenes Pulver in 90 %iger Ausbeute isoliert. Durch die hohe Molmasse ist **17** in THF nur noch schwer löslich.

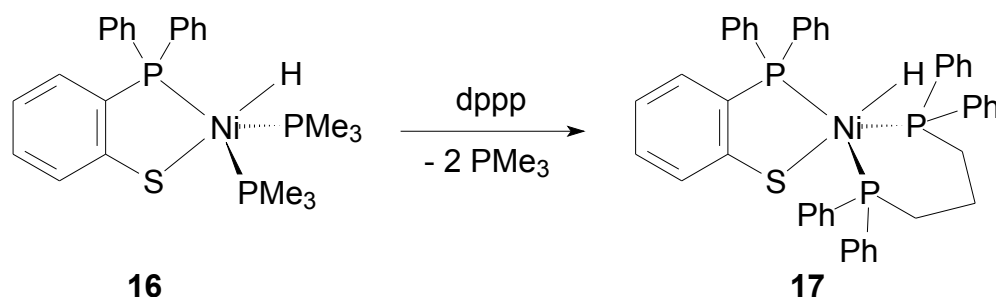


Abb. 2.50 Reaktionsgleichung zur Darstellung von **17**

#### Spektroskopische Untersuchungen

Vergleicht man das IR-Spektrum von **17** mit dem von **16**, so erkennt man zwei wesentliche Unterschiede, die eine vollständige Substitution einzähniger Liganden aufzeigen. Zum einen sieht man, dass die charakteristische  $\nu_1$ -Bande des koordinierten Trimethylphosphins verschwunden ist und zum anderen, dass

sich die Lage der Ni-H-Valenzschwingungsbande um  $17\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben hat, was auf das Akzeptorvermögen des dppp-Liganden zurückgeführt wird.

Trotz einer Chelatstabilisierung der dppp-Koordination lässt sich die Hydridresonanz von **17** bei Raumtemp. nicht vollständig auflösen, was Fluktuationsverhalten des Komplexmoleküls signalisiert. Bei 243 K registriert man diese dann bei -16,9 ppm als Dublett von Triplets mit den Kopplungsparametern  $^2J(\text{PH})$  von 22 und 59 Hz.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sieht man das typische Aufspaltungsmuster mit den drei Phosphinliganden in der trigonalen Ebene einer trigonalen Bipyramide als Triplett bei 61,9 ppm für den Chelatphosphor und als Dublett bei 14,7 ppm für die isochronen Phosphorkerne des  $[P,P]$ -Liganden.

## Diskussion

Die durch den  $[P,P]$ -Chelatliganden erhoffte Stabilitätserhöhung wird nur teilweise erreicht, da auch **17** einem Zersetzungszyklus, wie er in Abb. 2.49 für Verbindung **16** dargestellt ist, unterliegt. Allerdings setzt diese Umwandlung erst nach etwa 20 Minuten ein, was nicht nur durch allmähliche Grünfärbung durch Bischelatbildung zu erkennen, sondern auch NMR-spektroskopisch durch Bildung eines Singulets bei -13 ppm detektierbar ist. Als zweites Nebenprodukt entsteht dabei das dem  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  analoge  $\text{Ni}(\text{dppp})_2$ . Die dppp-Ligandendynamik lässt sich erst bei  $-30\text{ °C}$  unterdrücken, so dass im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Hydridresonanz bei -17 ppm als ein Dublett von Triplets zu sehen ist. Der elektronenziehende Charakter des dppp-Liganden zeigt Auswirkungen auf den Hydridliganden, etwa eine Verschiebung der Ni-H-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum um  $17\text{ cm}^{-1}$  zu höherer Wellenzahl und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch die Verschiebung der Hydridresonanz um 3 ppm zu tieferem Feld. Somit wird der stärker hydridische Charakter des Wasserstoffliganden in **16** zu dem einer vorwiegend kovalenten Bindung in **17** gewandelt.

## Verhalten der Hydridonickelkomplexe **16** und **17** gegenüber Ethen und CO

Setzt man die Hydridokomplexe **16** und **17** mit Ethen bei Normalbedingungen um, so zeigt sich die bereits oben beschriebene rasche Zersetzung aufgrund der zur Stabilisierung nötigen hohen Phosphinkonzentration.

Auch bei der Umsetzung mit Kohlenmonoxid observiert man schon nach wenigen Minuten durch die Ausfällung eines grünen Feststoffs die durch Zersetzung ausgelöste Bildung des *trans*-Bischelatkomplexes.

### 2.4.3 Darstellung der [*P,S*]-Methylnickel(II)-Komplexe **18** und **19**

Neben den Hydridonickelkomplexen sind auch die Methylnickelkomplexe als Modellverbindungen für die katalytische Ethenoligomerisation anzusehen und somit als mögliche Homogenkatalysatoren von Interesse.

## Synthese und Eigenschaften

Die [*P,S*]-Methylnickel(II)-Komplexe **18** und **19** lassen sich nach Abb. 2.51 und 2.52 durch Umsetzung von Methylnickel(II)-Verbindungen mit Phosphinothiophenol in THF schon bei -78 °C innerhalb fünf Minuten darstellen, wobei der Phosphingehalt des Nickedukts die Produktbildung bestimmt.

So lässt sich mit  $\text{NiMe}_2(\text{PMe}_3)_3$  und einem Äquivalent Ligand mittels Kristallisation aus phosphinhaltigem Pentan bei -27 °C der trigonal bipyramidale Methylnickel(II)-Komplex **19** in Form dunkelroter Nadeln darstellen, wohingegen die Umsetzung von phosphinärmeren Edukten wie  $\text{NiClMe}(\text{PMe}_3)_2$  mit dem Lithiumsalz des [*P,S*]-Liganden durch Kristallisation aus Pentan bei Raumtemp. zum quadratisch planaren Komplex **18** führt, der in Form von orangefarbenen Rhomben isoliert wird. Die Ausbeuten liegen im ersten Fall bei 60 bis 70% und im zweiten lediglich bei 55%. Grund hierfür ist die konkurrierende Bischelat-

bildung, die nur durch hohe Phosphinkonzentrationen unterdrückt werden kann. Beide Verbindungen zeichnen sich durch hohe Luftstabilität aus. Verbindung **18** ist mehrere Monate und **19** mehrere Wochen unzersetzt an der Luft haltbar.

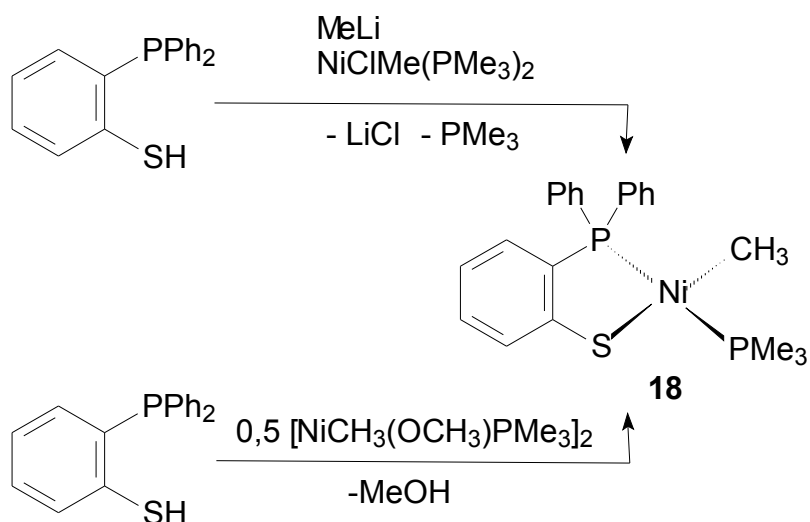


Abb. 2.51 Reaktionsschema zur Synthese von **18**

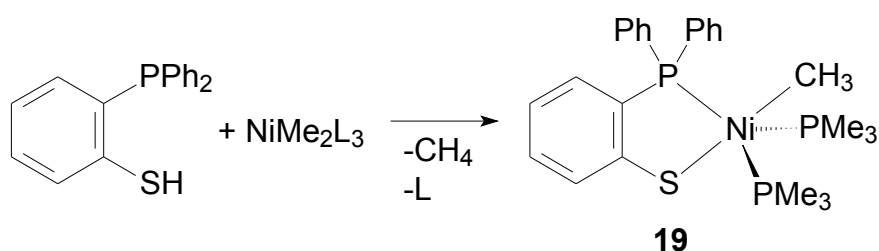


Abb. 2.52 Darstellung von **19**

Komplex **18** lässt sich durch Zugabe von Trimethylphosphin leicht in **19** umwandeln, welcher dann aus phosphinfreien Lösungsmitteln wieder als **18** kristallisiert werden kann. Somit gilt das nach Abb. 2.53 formulierte Gleichgewicht.

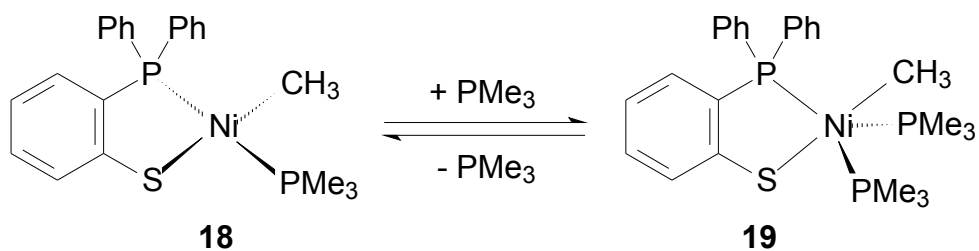


Abb. 2.53 Dissoziations-Gleichgewicht mit Methylnickelkomplexen **18** und **19**

## Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von **18** und **19** unterscheiden sich nur in den Intensitäten der Trimethylphosphin-Banden voneinander. Man detektiert verschiedene Frequenzen für die Ni-CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen bei 1184 cm<sup>-1</sup> (Komplex **18**) und bei 1158 cm<sup>-1</sup> (von **19**). Abb. 2.54 zeigt das IR-Spektrum des trigonal bipyramidalen Methylnickelkomplexes **19**.

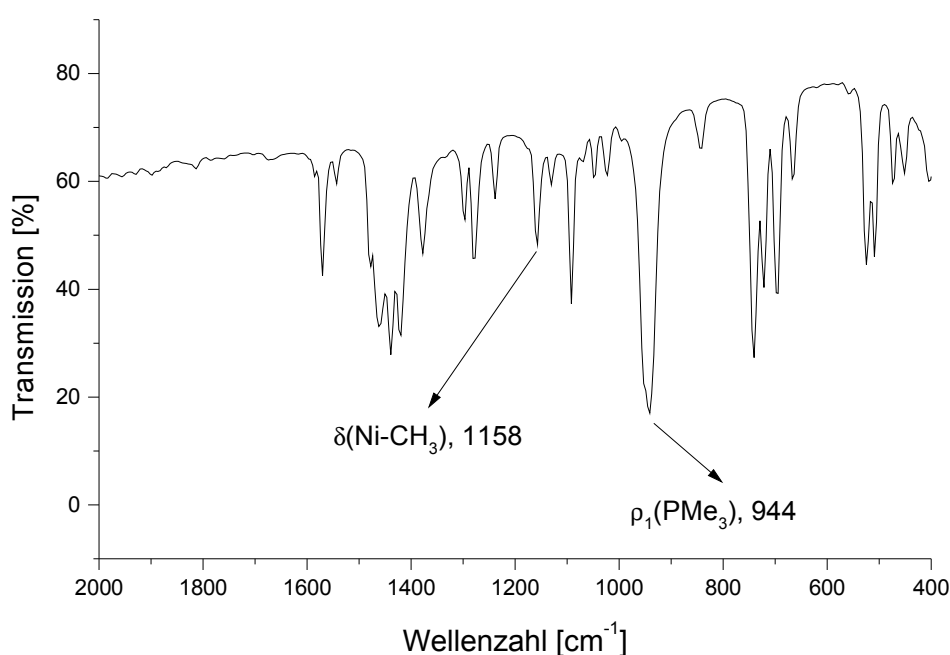


Abb. 2.54 IR-Spektrum von **19**

Beide Komplexe weisen bei Raumtemp. Ligandendynamik auf, so dass die Resonanzen der Methylgruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jeweils nur als Dublett zu erkennen sind (18: -0,37 ppm, d, 8 Hz und 19: -0,33 ppm, d, 9 Hz). Kühlt man auf 223 K ab, so spaltet das Signal der Methylgruppe von **18** in ein doppeltes Dublett bei -0,39 ppm mit Kopplungskonstanten von 8,5 und 9,4 Hz auf. Die Feinstruktur der Methylgruppe von **19** lässt sich dagegen nicht auflösen.

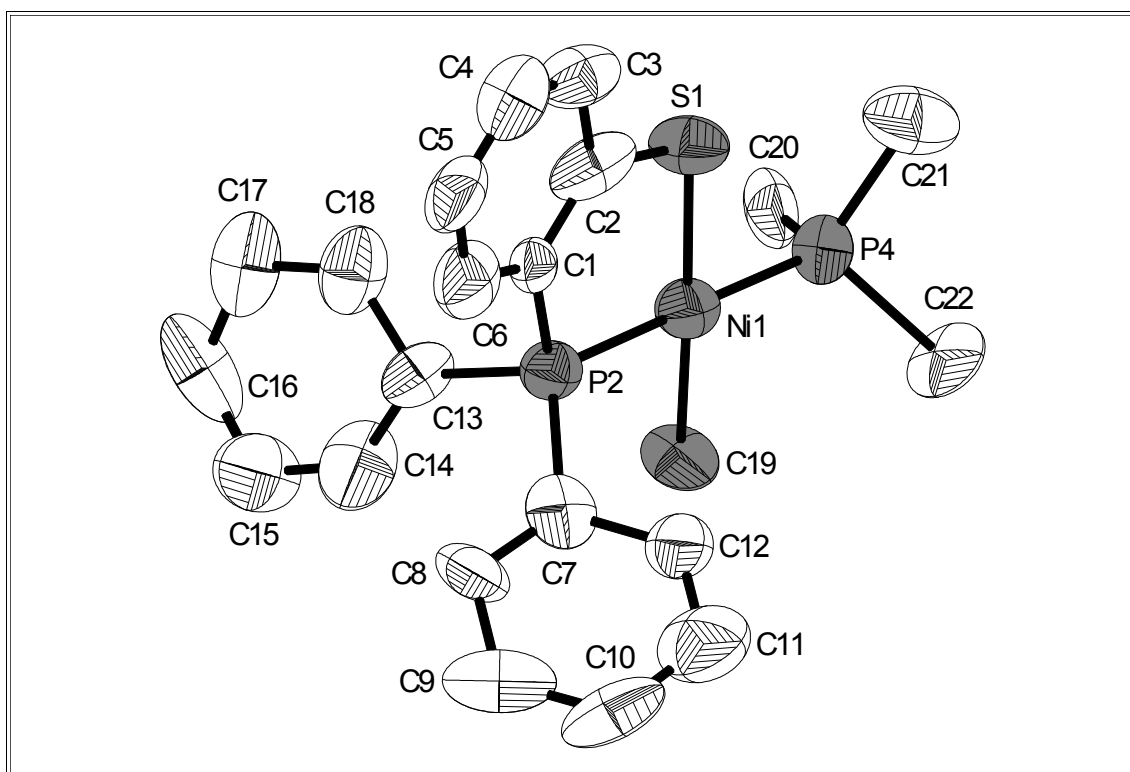
Bei 203 K beobachtet man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **18** zwei Dubletts (Chelatphosphor bei 62,6 ppm und Trimethylphosphin bei -1,3 ppm) mit der

sehr großen Kopplungskonstanten von 301 Hz, was einen typischen Wert für *trans*-Kopplungen in quadratisch planaren Komplexen darstellt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **19** ähnelt in seinem Aussehen dem von Verbindung **16**. Man erkennt das charakteristische Triplett-Dublett-Aufspaltungsmuster für den Chelatphosphor und die beiden Trimethylphosphinliganden. So registriert man Ersteren bei 45,8 ppm als Triplett mit einer Kopplung von 179 Hz und Letzteren bei -17,3 ppm mit der gleichen Kopplungskonstanten.

### Molekülstruktur von **18**

Zur röntgenographischen Analyse wurde ein aus Pentan kristallisierter orange-farbener Rhombus von **18** (0.50 mm x 0.55 mm x 0.60 mm) in einem Markröhrchen unter Argon eingeschmolzen. Die Lösung der Molekülstruktur gelang in der azentrischen Raumgruppe P21 im monoklinen Kristallsystem mit einem R1-Wert von 0,0767. Zum Einsatz kamen Direkte und Fourier-Methoden. Neben den anisotrop verfeinerten Schweratomen wurden die Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren fixiert. In der Tabelle 2.15 finden sich ausgewählte Bindungsparameter. Weiterführende Angaben zur Messung und Strukturlösung sind im Anhang in den Tabellen 7.8 gelistet. In Abb. 2.55 ist der ORTEP-Plot von **18** dargestellt, in der die Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden. Die Koordinationssphäre um das zentrale Nickel ist dunkelgrau unterlegt.

Gut ersichtlich ist in Abb. 2.55 die quadratisch planare Konfiguration von **18** mit zum Chelatschwefel *trans*-ständiger Methylgruppe. Die Winkel S1-Ni1-C19 und P2-Ni1-P4 entsprechen mit jeweils 177,8° gut einer linearen Anordnung, was durch die Winkel in der quadratischen Ebene zwischen 88,5 bis 93,3° unterstrichen wird. Der Beißwinkel entspricht mit 88,5° den Erwartungen, und die Winkelsumme des fünfgliedrigen Metallacyclus zeigt mit 539,3° Planarität an.


Abb. 2.55 ORTEP-Darstellung von **18**

Durch die quadratisch planare Koordinationsgeometrie und bei nur einem Trimethylphosphinliganden sind keine sterischen Hinderungen erkennbar, was sich in den sehr kurzen Bindungslängen aller Liganden widerspiegelt. Als repräsentativ kann die außerordentlich kurze Bindungslänge S1-Ni1 von 218,3 pm genannt werden, die trotz einer *trans*-ständigen Methylgruppe unterhalb der 220 pm-Grenze bleibt. Selbige liegt mit einer Bindungslänge C19-Ni1 von 197,8 pm deutlich unterhalb von 200 pm, was aber auch im isoelektronischen [P,N]-Methylnickelkomplex von Beck gefunden wurde.

Bindungslänge	[pm]	Winkel	[°]
Ni-S1	218,3(5)	P2-Ni1-P4	177,8(2)
Ni-P2	212,8(1)	S1-Ni1-C19	177,8(5)
Ni-P4	215,6(2)	P2-Ni1-C19	89,5(6)
Ni-C19	197,8(2)	P4-Ni1-C19	88,7(6)

Tab. 2.15 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **18**

## Diskussion

Die Methylnickel(II)-verbindungen **18** und **19** lassen sich in glatter Reaktion aus Methyknickedukten und einem Äquivalent Ligand darstellen, wobei die Produktbildung durch die Phosphinkonzentration bestimmt wird. **18** und **19** sind durch Assoziation bzw. Dissoziation von Trimethylphosphin ineinander überführbar und durch ihre Farbe leicht voneinander zu unterscheiden. Die konkurrierende Bischelatbildung lässt sich nur schwer unterdrücken und führt selbst bei sehr kurzen Reaktionszeiten von wenigen Minuten zu sichtbarer Entstehung des hellgrünen Bischelats. Eine *cis/trans*-Isomerie des Methylnickelkomplexes **18** wie sie von Beck<sup>[49]</sup> und Hetche<sup>[23]</sup> bei den isoelektronischen [P,N]- bzw. [P,O]-Methylnickel(II)-Chelatkomplexen beobachtet wurde, konnte nicht detektiert werden. Grund hierfür ist wiederum der sehr weiche Charakter des Schwefels, der den starken *trans*-Einfluss der Methylgruppe mit Abstand am besten abfangen kann und so die Bildung des einzig thermodynamisch stabilen Produkts mit zum Schwefel *trans*-ständiger Methylgruppe zwanglos erklärt.



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Arbeitsweisen

Sämtliche Umsetzungen und Synthesen wurden, soweit nicht anders beschrieben, unter Argon-Schutz in einer modifizierten Zweischenkelfritte nach Strohmeier<sup>[54]</sup> an einer Vakuumlinie durchgeführt. Der Vorteil dieser Apparatur gegenüber der klassischen Schlenck-Technik ist, nicht nur die Reaktionsführung, sondern auch die Aufarbeitung (meist in Form einer Extraktion mit geeignetem Lösungsmittel) in einem geschlossenen System durchzuführen. Dadurch gelingen auch die Synthesen von äußerst luftempfindlichen Substanzen. Die verwendeten Solventien wurden nach gängigen Labormethoden getrocknet<sup>[55]</sup> und unter einer Argonatmosphäre frisch destilliert. Die käuflich erworbenen Reagenzien von *ACROS*, *Aldrich*, *Fluka* und *Merck* wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

### 3.2 Charakterisierung der Substanzen

#### 3.2.1 Infrarotspektren

Die Infrarotspektren im Messbereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  wurden als Nujolverreibung zwischen Kaliumbromidplatten mit einem FT-Infrarotspektrometer der Firma Bruker, Typ FRA 106 aufgenommen. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software OPUS IR, Version 2.2.

### 3.2.2 Kernresonanzspektren

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der dargestellten Liganden und Komplexe wurden mit den Geräten der Firma Bruker, Avance 500 und ARX 300, im Institut für Organische Chemie der TU Darmstadt bei Raumtemp. aufgenommen. Die Tieftemperatur  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät, AM 200, der Firma Bruker im Institut für Anorganische Chemie der TU Darmstadt erstellt.

Bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren diene Tetramethylsilan und im Falle der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren 85proz. Phosphorsäure als externer Standard.

Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt. Die Signalzuordnung in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde mit einer DEPT-Spur abgesichert.

### 3.2.3 Schmelz- und Zersetzungspunkte

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden an einer Schmelzpunktapparatur der Firma Büchi, Typ 510, bestimmt und sind unkorrigiert. Luftempfindliche Substanzen wurden in Glaskapillaren unter Argon abgeschmolzen.

### 3.2.4 Elementaranalysen

Die Bestimmung von C-, H-, P-, S-, N- und Metall-Gehalten in Gewichtsprozent von luftempfindlichen Produkten erfolgte im Mikroanalytischen Laboratorium H. Kolbe in Mühlheim an der Ruhr. Hierfür wurden die Substanzen unter Argonatmosphäre in Glasampullen eingebracht und i. Vak. abgeschmolzen.

### 3.2.5 Röntgenstrukturanalysen

Die röntgenographischen Einkristallstrukturanalysen der synthetisierten Komplexe wurden am Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt an einem Vierkreisdiffraktometer Oxford Diffraction Xcalibur (Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) mit CCD Detektor und dem Softwarepaket CrysAlis CCD der Firma Oxford Diffraction Limited aus dem Jahre 2001, sowie an der Universität Paderborn an einem Siemens Diffraktometer des Typs R3m/V (Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) durchgeführt. Die Strukturlösung gelang mittels Direkter und Fourier-Methoden.<sup>[56,57]</sup>

### 3.2.6 Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT-311 Spektrometer aufgenommen. Als Messmethode kam Elektronenstoßionisation (EI) zum Einsatz.

## 3.3 Darstellung der verwendeten Edukte

### 3.3.1 Trimethylphosphin

Der Ligand Trimethylphosphin wird nach einer modifizierten Vorschrift von *Wolfsberger* und *Schmidbaur* aus Methylmagnesiumchlorid und Triphenylphosphit in Ausbeuten zwischen 80 – 90% dargestellt.<sup>[58]</sup>

### 3.3.2 Dichloro-bis(trimethylphosphin)eisen(II)

Durch Komproportionierung von Eisentrichlorid und Eisen in THF und anschließendes Einkondensieren von zwei Moläquivalenten Trimethylphosphin lässt sich nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak.  $\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  als hellgraues Pulver quantitativ isolieren.<sup>[59]</sup>

### 3.3.3 Tetrakis(trimethylphosphin)eisen(0)

Die Reduktion von  $\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  mit Magnesium in THF in Gegenwart eines leichten Überschusses Trimethylphosphin liefert in Ausbeuten von etwa 90%  $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$  als orangefarbenes, schaumiges Wachs.<sup>[60]</sup>

### 3.3.4 Dimethyl-tetrakis(trimethylphosphin)eisen(II)

Diese Spezies lässt sich durch Methylierung von  $\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  mit 1,6 M etherischer MeLi-Lösung in Anwesenheit zweier Moläquivalente Trimethylphosphin in Form eines orangebraunen, zähen Öls in Ausbeuten um 60% synthetisieren.<sup>[50]</sup>

### 3.3.5 Dicarbonyl-tris(trimethylphosphin)eisen(0)

Eine etherische Lösung von  $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$  lässt man 16 h unter CO-Atmosphäre rühren, filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält die Dicarbonylverbindung quantitativ als gelbes, wolliges Pulver.

**3.3.6 Tris(*tert.*-butylisonitril)-bis(trimethylphosphin)eisen(0)**

Gibt man zu  $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ , gelöst in Ether, einen Überschuss von *tert.*-Butylisonitril, so kann man nach 16 stündiger Reaktionszeit durch Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. das gewünschte Produkt als beige-gelbes Pulver quantitativ isolieren.<sup>[61]</sup>

**3.3.7 Tetrakis(trimethylphosphin)cobalt(0)**

$\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  wird durch Reduktion von wasserfreiem Cobaltdichlorid mit Magnesium in THF in Gegenwart von vier Moläquivalenten Trimethylphosphin in Ausbeuten um 95% als dunkelbrauner, wachsartiger Feststoff gewonnen.<sup>[62]</sup>

**3.3.8 Dichloro-tris(trimethylphosphin)cobalt(II)**

Setzt man wasserfreies Cobaltdichlorid mit drei Moläquivalenten Trimethylphosphin in THF um, so lässt sich  $\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_3$  nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. als dunkelvioletter Feststoff quantitativ isolieren.<sup>[63]</sup>

**3.3.9 Chloro-tris(trimethylphosphin)cobalt(I)**

Die Komproportionierung von  $\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_3$  mit  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  liefert den gewünschten Komplex in Ausbeuten über 95% als königsblaues Pulver.<sup>[64]</sup>

**3.3.10 Methyl-tetrakis(trimethylphosphin)cobalt(I)**

Durch Umsetzung von  $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$  mit 1,6 M etherische MeLi-Lösung in Gegenwart eines Moläquivalents Trimethylphosphin, erhält man die Cobalt(I)-Methylspezies in Ausbeuten um 90% als orangeroten Feststoff.<sup>[62]</sup>

**3.3.11 Dimethyl-tris(trimethylphosphin)cobalt(II)**

Die Reaktion von  $\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_3$  mit zwei Moläquivalenten MeLi liefert den Komplex als orangebraunen Feststoff in Ausbeuten von etwa 85%.<sup>[65]</sup>

**3.3.12 Trimethyl-tris(trimethylphosphin)cobalt(III)**

In einer zweistufigen Synthese wird Methyl-tetrakis(trimethylphosphin)cobalt(I) durch Iodmethan oxidiert und anschließend mit Methyllithium zur Trimethylcobalt(III)-Verbindung umgesetzt, die man in Ausbeuten zwischen 80 – 90% in Form eines ockerfarbenen, viskosen Öls erhält.<sup>[51]</sup>

**3.3.13 Chloro-dimethyl-tris(trimethylphosphin)cobalt(III)**

Auf eine etherische Lösung von  $\text{CoMe}_3(\text{PMe}_3)_3$  lässt man 1,6 M etherische Salzsäure einwirken, und man erhält durch Kristallisation aus Pentan rote Kristalle in Ausbeuten um 75%.<sup>[51]</sup>

**3.3.14 Hydrido-tetrakis(trimethylphosphin)cobalt(I)**

Reduziert man  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  mit Kalium und setzt anschließend mit mol-äquivalenten Mengen Methanol um, resultiert  $\text{CoH}(\text{PMe}_3)_4$  als hellgelber Feststoff in Ausbeuten von 60 – 70%.<sup>[62]</sup>

**3.3.15 *trans*-Dichloro-bis(trimethylphosphin)nickel(II)**

Die Umsetzung von Nickeldichlorid-Hexahydrat mit zwei Moläquivalenten Trimethylphosphin in THF liefert nach Entfernen des Wassers i. Vak. quantitativ dunkelrote Kristalle von  $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ .<sup>[66]</sup>

**3.3.16 *trans*-Chloro(methyl)bis(trimethylphosphin)nickel(II)**

Tropft man zu einer Lösung von  $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  in THF langsam die stöchiometrische Menge einer 1,6 M etherischen Lösung von Methyllithium, so erhält man nach Kristallisation aus Pentan schillernd orange-goldene, Blättchen von  $\text{NiClMe}(\text{PMe}_3)_2$  in einer Ausbeute von 93%.<sup>[67]</sup>

**3.3.17 Di- $\mu$ -methoxo-bis[*cis*-methyl(trimethylphosphin)nickel(II)]**

Durch Umsetzung von *trans*-Chloro(methyl)bis(trimethylphosphin)nickel(II) mit überschüssigem Natriummethanolat in Ether erhält man durch Kristallisation aus Pentan den Methylatkomplex als dunkelbraune Würfelchen in Ausbeuten um 85%.<sup>[67]</sup>

### 3.3.18 Dimethyl-tris(trimethylphosphin)nickel(II)

Die Reaktion von  $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  in THF mit zwei Äquivalenten etherischem MeLi in Anwesenheit eines Moläquivalents Trimethylphosphin führt in Ausbeuten um 95% zu  $\text{NiMe}_2(\text{PMe}_3)_3$ , welches man als orangerotes, zähes Öl isoliert.<sup>[68]</sup>

### 3.3.19 ( $\eta^4$ -1,2:5,6-Cyclooctadien)bis(trimethylphosphin)nickel(0)

Die Reduktion von *trans*-Dichloro-bis(trimethylphosphin)nickel(II) mit Magnesium in THF in Gegenwart von überschüssigem *cis*, *cis* – Cyclooctadien führt zur Nickel(0)-Verbindung, die man als leicht schmutzig-grünen Feststoff in Ausbeuten zwischen 70 – 75% erhält.<sup>[69]</sup>

### 3.3.20 Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0)

Tropft man zu einer Lösung von  $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  in THF in Anwesenheit zweier Moläquivalente Trimethylphosphin die stöchiometrische Menge Butyllithium in Hexan, so lässt sich nach Extraktion mit Pentan der Nickel(0)-Komplex in guten Ausbeuten zwischen 90 – 95% als gelbes Pulver isolieren.<sup>[70]</sup>

## 3.4 Synthese der Liganden

### 3.4.1 2-(Diphenylphosphino)thiophenol

Zu 200 mL Pentan gibt man bei einer Temp. zwischen -10 – 0 °C nacheinander 24,2 mL (0,160 mol) TMEDA und 65 mL 2,5 M (0,163 mol) *n*-BuLi in Hexan. Nach einer Induktionszeit von 10 min. tropft man zu dieser Mischung langsam



7,7 mL (0,075 mol) Thiophenol, gelöst in 30 mL Pentan, zu. Die Temp. wird dabei unter 0 °C gehalten. Ist die Zugabe beendet, entfernt man das Kältebad und lässt den Ansatz 24 h bei Raumtemp. rühren. Im Laufe der Reaktion bildet sich eine weiße Suspension, die die Entstehung des Dilithiumsalzes anzeigt. Es wird erneut auf unter 0 °C gekühlt und eine Lösung von 13,5 mL (0,075 mol) Chlordiphenylphosphin in 30 mL Pentan innerhalb 30 min. unter kräftigem Rühren zugetropft. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen und rührt 16 h nach. Abschließend wird mit 30 mL Wasser hydrolysiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das gelbe Rohprodukt wird in 400 mL Toluol aufgenommen und mit 5proz. Essigsäure (3 x 250 mL) gewaschen. Entfernen des Solvens i. Vak. und Kristallisation aus Ethanol (ca. 60 mL) bei Raumtemp. liefert das Phosphinothiophenol als weißen Feststoff.<sup>[39,40]</sup>

**Ausbeute:** 14,8 g (68% d. Th.)

**Schmp.:** 97 – 98 °C.

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>):

2493 w (ν S-H).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K, ppm):

δ: 7,38 – 6,76 m (14 H) CH; 4,05 s (1H) SH.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293K, ppm):

δ: -12,5 s (1 P) PPh.

### 3.4.2 2-(Diphenylphosphino)thioanisol

Man löst 9,1 g (31 mmol) 2-(Diphenylphosphino)thiophenol in 60 mL THF, kühlt auf -60 °C und gibt langsam 12,5 mL (31 mmol) 2.5 M n-BuLi in Hexan dazu.

Die vollständige Deprotonierung erkennt man durch einen Farbumschlag von farblos nach gelb bei Zugabe des letzten Tropfens BuLi. Als Methylierungsmittel tropft man bei der gleichen Temp. 1,95 mL (31 mmol) Iodmethan zu, entfernt das Kältebad und lässt vier h bei Raumtemp. rühren. Im Laufe der Reaktion wird die Mischung durch ausfallendes Lithiumiodid heterogen. Es wird mit 10 mL Wasser hydrolysiert und der Ansatz in 300 mL Toluol aufgenommen. Zur Entfernung des Lithiumsalzes wird mit 2proz. Essigsäure (3 x 200 mL) gewaschen und die verbleibende organische Phase i. Vak. eingeeengt. Das gewünschte Phosphinothioanisol erhält man durch Kristallisation aus Ethanol (50 mL) in Form weißer Kristalle.

**Ausbeute:** 7,0 g (74% d. Th.)

**Schmp.:** 101 – 103 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K, ppm):

δ: 7,36 – 6,72 m (14 H) CH; 2,42 s (3H) CH<sub>3</sub>.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293K, ppm):

δ: -14,2 s (1P) PPh<sub>3</sub>.

## 3.5 Neue Komplexe

### 3.5.1 Allgemeine Versuchsvorschriften

#### Vorschrift A

Zu einer Lösung des entsprechenden Metalleduktes in THF, Ether oder Pentan gibt man unter starkem Rühren bei -78 °C eine Lösung des [*P,S*]-Liganden in dem gleichen Lösungsmittel, entfernt das Kältebad und lässt die

Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemp. rühren. Die Aufarbeitung erfolgt entweder durch direkte Filtration, wobei man das Produkt als Feststoff isoliert oder nach Abkondensation des verwendeten Solvens durch Extraktion mit Ether oder Pentan und anschließender Kristallisation bei Raumtemp., 4 bzw. -27 °C.

### **Vorschrift B**

Zur Derivatisierung der [P,S]-Komplexe mit flüssigen Reagenzien gibt man diese tropfenweise bei Raumtemp. zu einer Lösung des Komplexes in THF, Ether oder Pentan, lässt 16 h nachrühren, entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. und extrahiert mit Ether oder Pentan. Die Extrakte werden bei Raumtemp., 4 bzw. -27 °C zur Kristallisation gebracht. Alternativ kann das Produkt auch mittels Filtration und Trocknung am dyn. Vak. als pulveriger Feststoff erhalten werden.

### **Vorschrift C**

Bei Umsetzungen mit Kohlenmonoxid bzw. Ethen wird eine Blase (etwa 1,5 L) des entsprechenden Gases in eine bei Raumtemp. unter stat. Vak. gesetzte Lösung eines Metallkomplexes in THF oder Ether entspannt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung geschieht nach 16 h durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. und Extraktion mit Pentan. Die Kristallisation erfolgt bei Raumtemperatur.

### 3.5.2 Hydrido-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[P,S]-tristrimethylphosphin)eisen(II) (1)

930 mg (2,60 mmol)  $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$  in 50 mL Ether und 760 mg (2,6 mmol) 2-Diphenylphosphinothiophenol in 30 mL Ether werden nach Vorschrift A umgesetzt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. liefert **1** als rotes Pulver.

**Ausbeute:** 1,42 g (95% d. Th.)

**Schmp.:** 166 – 168 °C, Zers. >180 °C

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{FeP}_4\text{S}$ ,  $M = 578,43 \text{ g/mol}$

	C	H	P	S
ber.	56,06	7,32	21,42	5,54
gef.	55,65	7,08	21,85	5,61

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ):

3051 w ( $\nu$  H-C=), 1845 m ( $\nu$  FeH), 1570 m ( $\nu$  C=C), 1295 m ( $\delta_s$   $\text{PCH}_3$ ), 1088 m ( $\rho_1$  PPh), 935 s ( $\rho_1$   $\text{PCH}_3$ ), 845 m ( $\rho_2$   $\text{PCH}_3$ ), 660 m ( $\nu_s$   $\text{PC}_3$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum** (500 MHz,  $d_8$ -THF, 296 K, ppm):

$\delta$ : 8,23 m (2H) CH; 7,33 – 7,24 m (9H) CH; 6,71 m (1H) CH; 6,39 – 6,32 m (2H) CH; 1,54 d (9H)  $\text{PCH}_3$ ,  $^2J(\text{PH}) = 5,3 \text{ Hz}$ ; 1,15 d (9H)  $\text{PCH}_3$ ,  $^2J(\text{PH}) = 5,3 \text{ Hz}$ ; 0,91 d (9H)  $\text{PCH}_3$ ,  $^2J(\text{PH}) = 5,3 \text{ Hz}$ ; -12,9 dddd (1H) FeH,  $^2J(\text{PH}) = 83 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PH}) = 58 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PH}) = 50 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PH}) = 33 \text{ Hz}$ .

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** (75 MHz,  $d_8$ -THF, 297 K, ppm):

$\delta$ : 140,2 s C; 132,5 d CH,  $^2J(\text{PC}) = 9,0 \text{ Hz}$ ; 131,6 d CH,  $^2J(\text{PC}) = 9,8 \text{ Hz}$ ; 129,8 s CH; 127,4 s CH; 126,7 d CH,  $^3J(\text{PC}) = 6,7 \text{ Hz}$ ; 126,4 d CH,  $^3J(\text{PC}) = 7,8 \text{ Hz}$ ; 126,1 d CH,  $^2J(\text{PC}) = 10,0 \text{ Hz}$ ; 125,4 s CH; 117,2 s CH; 4,5 d  $\text{PCH}_3$ ,  $^1J(\text{PC}) =$

19,5 Hz; 22,8 d PCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 19,2 Hz; 20,0 d PCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 18,6 Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (202 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 296 K, ppm):

δ: 88,0 ddd (1P) PPh, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 95 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 42 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 25 Hz; 27,6 ddd (1P) PMe<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 42 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 48 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 34 Hz; 13,3 ddd (1P) PMe<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 95 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 48 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 13 Hz; 5,3 ddd (1P) PMe<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 25 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 34 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 13 Hz.

### 3.5.3 Hydrido(carbonyl)-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[P,S]-bis(trimethylphosphin)eisen(II) (2a, b)

Nach Vorschrift C werden 500 mg (0,86 mmol) **1** mit Kohlenmonoxid zur Reaktion gebracht. Kristallisation aus Pentan bei Raumtemp. liefert **2** als gelbe bis bernsteinfarbene Kristalle.

**Ausbeute:** 420 mg (92% d. Th.)

**Schmp.:** 152 – 167 °C, Zers. >200 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>FeOP<sub>3</sub>S, M = 530,36 g/mol

	C	H	P	Fe
ber.	56,62	6,27	17,52	10,53
gef.	56,88	6,53	17,86	10,85

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>):

3054 m (ν H-C=), 1891 s (ν CO), 1845 w (ν FeH), 1575 m (ν C=C), 1443 s (δ<sub>as</sub> PCH<sub>3</sub>), 1286 m (δ<sub>s</sub> PCH<sub>3</sub>), 1091 m (ρ<sub>1</sub> PPh), 951 s (ρ<sub>1</sub> PCH<sub>3</sub>), 859 w (ρ<sub>2</sub> PCH<sub>3</sub>), 695 m (ν<sub>as</sub> PC<sub>3</sub>), 675 w (ν<sub>s</sub> PC<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 297 K, ppm):

δ: 7,93 – 7,88 m (1H) CH; 7,85 – 7,81 m (5H) CH; 7,67 – 7,64 m (1H) CH; 7,61 – 7,58 m (1H) CH; 7,46 – 7,43 m (1H) CH; 7,40 – 7,27 m (14H) CH; 7,11 – 7,07 m (1H) CH; 7,01 – 6,97 m (2H) CH; 6,91 – 6,88 m (1H) CH; 6,70 – 6,67 m (1H) CH; 1,59 dd (9H) PCH<sub>3</sub> (**b**), <sup>2</sup>J(PH) = 8,4 Hz, <sup>4</sup>J(PH) = 1 Hz; 0,93 t' (18H) PCH<sub>3</sub> (**a**), | <sup>2</sup>J(PH) + <sup>4</sup>J(PH) | = 7,5 Hz; 0,87 d (9H) PCH<sub>3</sub> (**b**), <sup>2</sup>J(PH) = 7,3 Hz; -9,9 dt (1H) FeH (**a**), <sup>2</sup>J(PH) = 68 Hz, <sup>2</sup>J(PH) = 42 Hz; -10,8 ddd (1H) FeH (**b**), <sup>2</sup>J(PH) = 105 Hz, <sup>2</sup>J(PH) = 57 Hz, <sup>2</sup>J(PH) = 47 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 296 K, ppm):

δ: 221,2 m CO (**a**); 219,5 m CO (**b**); 166,6 d C (**a**), <sup>1</sup>J(PC) = 47,0 Hz; 163,4 dd C (**b**), <sup>1</sup>J(PC) = 38,0 Hz, <sup>3</sup>J(PC) = 12,0 Hz; 143,0 dd C (**b**), <sup>2</sup>J(PC) = 22,0 Hz, <sup>3</sup>J(PC) = 7,0 Hz; 142,7 dt C (**a**), <sup>1</sup>J(PC) = 31,0 Hz, <sup>3</sup>J(PC) = 6,0 Hz; 140,3 dd C (**b**), <sup>1</sup>J(PC) = 55,0 Hz, <sup>3</sup>J(PC) = 6,0 Hz; 135,3 d C (**a**), <sup>1</sup>J(PC) = 55,0 Hz; 132,7 d CH (**b**), <sup>2</sup>J(PC) = 10,0 Hz; 132,5 d CH (**a**), <sup>2</sup>J(PC) = 10,0 Hz; 131,9 d CH (**a**), <sup>3</sup>J(PC) = 13,0 Hz; 130,1 d CH (**a**), <sup>2</sup>J(PC) = 13,0 Hz; 130,1 d CH (**b**), <sup>3</sup>J(PC) = 12,0 Hz; 129,8 s CH (**b**); 129,7 s CH (**a**); 129,4 s CH (**b**); 129,3 s CH (**a**); 128,9 d CH (**a**), <sup>3</sup>J(PC) = 9,0 Hz; 128,3 d CH (**b**), <sup>2</sup>J(PC) = 10,0 Hz; 120,1 d CH (**a**), <sup>3</sup>J(PC) = 4,0 Hz; 22,2 dd PCH<sub>3</sub> (**b**), <sup>1</sup>J(PC) = 27,0 Hz, <sup>3</sup>J(PC) = 3,0 Hz; 19,9 dt' PCH<sub>3</sub> (**a**), | <sup>1</sup>J(PC) + <sup>3</sup>J(PC) | = 29,0 Hz; 18,3 dd PCH<sub>3</sub> (**b**), <sup>1</sup>J(PC) = 23,0 Hz, <sup>3</sup>J(PC) = 2,0 Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (202 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 297 K, ppm):

δ: 93,1 dd (1P) PPh (**b**), <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 117 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 25 Hz; 84,5 t (1P) PPh (**a**), <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 28 Hz; 18,7 dd (1P) PMe<sub>3</sub> (**b**), <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 117 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 16,6 Hz; 14,0 d (2P) PMe<sub>3</sub> (**a**), <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 28 Hz; 3,6 dd (1P) PMe<sub>3</sub> (**b**), <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 25 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 16,6 Hz.

### 3.5.4 Hydrido(*tert.*-butylisonitril)-(2-diphenylphosphino)-thiophenolato-[*P,S*]-bis(trimethylphosphin)eisen(II) (3a, b)

Setzt man 1,20 g (2,1 mmol) **1** in 80 mL THF mit 360 mg (4,2 mmol) *tert.*-Butylisonitril nach Vorschrift B um, so erhält man nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. Verbindung **3** als gelbes Pulver. Kristallisation aus Pentan bei Raumtemp. liefert gelbe, dünne Prismen.

**Ausbeute:** 1,18 g (96% d. Th.)

**Schmp.:** 140 – 141 °C (Zers.)

**Elementaranalyse:** C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>FeNP<sub>3</sub>S, M = 585,49 g/mol

	C	H	P	N
ber.	59,49	7,23	15,87	2,39
gef.	59,75	7,52	15,89	2,44

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>):

3057 w (ν H-C=), 2110 vs (ν CN), 2060 vs (ν CN), 1834 w (ν FeH), 1558 m (ν C=C), 1436 s (δ<sub>as</sub> PCH<sub>3</sub>), 1406 m (δ<sub>as</sub> PCH<sub>3</sub>), 1289 m (δ<sub>s</sub> PCH<sub>3</sub>), 1063 m (ρ<sub>1</sub> PPh), 949 s (ρ<sub>1</sub> PCH<sub>3</sub>), 859 w (ρ<sub>2</sub> PCH<sub>3</sub>), 694 m (ν<sub>as</sub> PC<sub>3</sub>), 663 m (ν<sub>s</sub> PC<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 296 K, ppm):

δ: 8,04 – 7,97 m (4H) CH; 7,78 – 7,74 m (4H) CH; 7,58 – 7,56 m (1H) CH; 7,48 – 7,45 m (1H) CH; 7,39 – 7,37 m (4H) CH; 7,30 – 7,24 m (7H) CH; 6,93 – 6,54 m (7H) CH; 1,53 dd (9H) PCH<sub>3</sub> (**a**), <sup>2</sup>J(PH) = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J(PH) = 1 Hz; 1,46 s (9H) CCH<sub>3</sub> (**b**); 1,09 s (9H) CCH<sub>3</sub> (**a**); 0,92 t' (18H) PCH<sub>3</sub> (**b**), | <sup>2</sup>J(PH) + <sup>4</sup>J(PH) | = 6,9 Hz; 0,81 d (9H) PCH<sub>3</sub> (**a**), <sup>2</sup>J(PH) = 6,5 Hz; -9,75 dt (1H) FeH (**b**), <sup>2</sup>J(PH) = 71 Hz, <sup>2</sup>J(PH) = 39 Hz; -11,5 ddd (1H) FeH (**a**), <sup>2</sup>J(PH) = 76 Hz, <sup>2</sup>J(PH) = 57 Hz, <sup>2</sup>J(PH) = 42 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 300 K, ppm):

δ: 222,6 s CN; 141,6 s C; 135,1 s C; 135,0 s CH; 132,5 s C; 132,4 s CH; 132,0 s CH; 131,9 s CH; 131,7 s C; 128,5 s CH; 128,0 s CH; 127,9 s CH; 127,8 s CH; 127,7 s CH; 127,6 s CH; 127,3 s CH; 118,0 d CH, <sup>4</sup>J(PC) = 5,0 Hz; 55,6 s CCH<sub>3</sub>; 31,1 s CCH<sub>3</sub>; 30,9 s CCH<sub>3</sub>; 21, 8 d PCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 21,4 Hz; 20,1 d PCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 13,8 Hz; 18,1 d PCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 20.1 Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (202 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 296 K, ppm):

δ: 95,2 dd (1P) PPh (**a**), <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 120 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 26 Hz; 85,5 t (1P) PPh (**b**), <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 27 Hz; 22,5 dd (1P) PMe<sub>3</sub> (**a**), <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 120 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 16 Hz, 16,6 d (2P) PMe<sub>3</sub> (**b**), <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 27 Hz; 6,6 dd (1P) PMe<sub>3</sub> (**a**), <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 26 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Me</sub>) = 16 Hz.

### 3.5.5 Iodo-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]- tris (trimethylphosphin)eisen(II) (**4**)

Nach Vorschrift B setzt man 1,00 g (1,74 mmol) **1** in 60 mL THF mit 250 mg (1,76 mmol) Iodmethan um und isoliert nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. Komplex **4** als gelbes Pulver.

**Ausbeute:** 1,20 g (98% d. Th.)

**Schmp.:** 128 – 129 °C (Zers.)

**Elementaranalyse:** C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>FeIP<sub>4</sub>S, M = 704,33 g/mol

	C	H	P
ber.	46,04	5,87	17,59
gef.	45,88	6,38	17,38



**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ):

3049 w ( $\nu$  H-C=), 1577 m ( $\nu$  C=C), 1443 s ( $\delta_{\text{as}}$  PCH<sub>3</sub>), 1294 w ( $\delta_{\text{s}}$  PCH<sub>3</sub>), 942 s ( $\rho_1$  PCH<sub>3</sub>), 849 w ( $\rho_2$  PCH<sub>3</sub>), 659 w ( $\nu_{\text{s}}$  PC<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 300 K, ppm):

$\delta$ : 8,43 m (2H) CH; 7,92 m (2H) CH; 7,75 m (2H) CH; 7,66 m (6H) CH; 7,40 m (2H) CH; 1,76 d (9H) PCH<sub>3</sub>,  $^2J(\text{PH}) = 6,0$  Hz; 1,27 d (9H) PCH<sub>3</sub>,  $^2J(\text{PH}) = 4,2$  Hz; 1,13 d (9H) PCH<sub>3</sub>,  $^2J(\text{PH}) = 6,8$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 300 K, ppm):

$\delta$ : 161,0 s C; 138,9 s C; 135,4 d CH,  $^3J(\text{PC}) = 10,1$  Hz; 135,1 d CH,  $^3J(\text{PC}) = 8,8$  Hz; 132,8 d CH,  $^2J(\text{PC}) = 31,4$  Hz; 131,6 d CH,  $^2J(\text{PC}) = 17,6$  Hz; 131,5 s CH; 130,3 s CH; 130,2 s CH; 129,6 d CH,  $^4J(\text{PC}) = 5,0$  Hz; 30,2 d PCH<sub>3</sub>,  $^1J(\text{PC}) = 18,9$  Hz; 24,7 d PCH<sub>3</sub>,  $^1J(\text{PC}) = 15,1$  Hz; 22,4 d PCH<sub>3</sub>,  $^1J(\text{PC}) = 21,4$  Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (202 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 300 K, ppm):

$\delta$ : 91,6 ddd (1P) PPh,  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{Me}}) = 15$  Hz,  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{Me}}) = 52$  Hz,  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{Me}}) = 68,0$  Hz; 22,1 ddd (1P) PMe<sub>3</sub>,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 52$  Hz,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Me}}) = 44$  Hz,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Me}}) = 54$  Hz; 12,9 ddd (1P) PMe<sub>3</sub>,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 68$  Hz,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Me}}) = 54$  Hz,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Me}}) = 36$  Hz; -0,7 ddd (1P) PMe<sub>3</sub>,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 15$  Hz,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Me}}) = 36$  Hz,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Me}}) = 44$  Hz.

### 3.5.6 Hydrido-(2-diphenylphosphino)thioanisol-[P,S]- tris (trimethylphosphin)eisen(II)bromid (5)

1,28 g (2,20 mmol) **1** werden in 80 mL THF mit 3,04 g (Überschuss) Brommethan nach Vorschrift B vereinigt. Filtration und Trocknen am Vak. liefert **5** als gelbes Pulver.

**Ausbeute:** 1,38 g (93%)

**Schmp.:** 184 – 191 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{28}H_{45}BrFeP_4S$ ,  $M = 673,37 \text{ g/mol}$

	C	H	P
ber.	49,94	6,74	18,40
gef.	48,37	6,56	18,79

**IR-Daten** (Nujol,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ):

3045 w ( $\nu \text{ H-C=}$ ), 1922 m ( $\nu \text{ FeH}$ ), 1568 vw ( $\nu \text{ C=C}$ ), 1298 m ( $\delta_s \text{ PCH}_3$ ), 940 s ( $\rho_1 \text{ PCH}_3$ ), 860 m ( $\rho_2 \text{ PCH}_3$ ), 661 m ( $\nu_s \text{ PC}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum** (500 MHz,  $d_8$ -THF, 300 K, ppm):

$\delta$ : 7,89 – 6,23 m (14H) CH; 3,59 s (3H)  $\text{CH}_3$ ; 1,74 bs (9H)  $\text{PCH}_3$ ; 1,24 bs (9H)  $\text{PCH}_3$ ; 1,12 bs (9H)  $\text{PCH}_3$ .

**$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum** (202 MHz,  $d_8$ -THF, 300 K, ppm):

$\delta$ : 94,2 m (1P) PPh, 24,8 m (1P)  $\text{PMe}_3$ ; 15,4 m (1P)  $\text{PMe}_3$ ; 2,0 m (1P)  $\text{PMe}_3$ .

### 3.5.7 Bis(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-(*carbonyl*)-trimethylphosphineisen(II) (6)

Der Vorschrift A folgend, werden 690 mg (2,00 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$  in 60 mL THF mit 1,16 g (3,98 mmol) 2-Diphenylphosphinothiophenol, gelöst in 30 mL THF, zur Reaktion gebracht. Aus Pentan kristallisiert man bei Raumtemp. rote, stark verwachsene Nadelchen von **6**.

**Ausbeute:** 1,24 g (83% d. Th.)

**Schmp.:** 182 – 184 °C, Zers. >200 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>40</sub>H<sub>37</sub>FeOP<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, M = 746,62 g/mol

	C	H	P
ber.	64,35	5,00	12,45
gef.	64,76	5,28	12,34

**Massenspektrum (m/Z<sup>+</sup>):** 1069 (2M - PSFe(PMe<sub>3</sub>); 642 (M - PMe<sub>3</sub>, - CO).

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>):

3045 w (ν H-C=), 1929 s (ν <sup>12</sup>CO), 1890 w (ν <sup>13</sup>CO), 1568 w (ν C=C), 1281 w (δ<sub>s</sub> PCH<sub>3</sub>), 1074 w (ρ<sub>1</sub> PPh), 951 s (ρ<sub>1</sub> PCH<sub>3</sub>), 860 w (ρ<sub>2</sub> PCH<sub>3</sub>), 689 m (ν<sub>as</sub> PC<sub>3</sub>), 666 w (ν<sub>s</sub> PC<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 296 K, ppm):

δ: 8,03 – 6,45 m (28H), CH; 0,99 d (9H) PCH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(PH) = 9 Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (202 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 300 K, ppm):

δ: 83,7 dd (1P) PPh, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Ph</sub>) = 40 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 44 Hz; 58,8 dd (1P) PPh, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Ph</sub>) = 40 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 190 Hz; 3,2 dd (1P) PMe<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 190 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 44 Hz.

### 3.5.8 *trans*-Bis(2-diphenylphosphino)-thiophenolato-[P,S]-trimethylphosphineisen(II) (8)

Bringt man 870 mg (2,23 mmol) FeMe<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 50 mL Ether mit 1,29 g (4,42 mmol) 2-Diphenylphosphinothiophenol, gelöst in 40 mL Ether, nach Vorschrift A

zur Reaktion, erhält man nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. den Bischelat **8** als rotbraunes Pulver.

**Ausbeute:** 1,49 g (93% d. Th.)

**Schmp.:** 214 – 216 °C (Zers.)

**Elementaranalyse:**  $C_{39}H_{37}FeP_3S_2$ ,  $M = 718,61 \text{ g/mol}$

	C	H	P
ber.	65,19	5,19	12,93
gef.	64,50	5,73	11,94

**IR-Daten** (Nujol,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ):

3048 w ( $\nu \text{ H-C=}$ ), 1568 s ( $\nu \text{ C=C}$ ), 1435 vs ( $\delta_{\text{as}} \text{ PCH}_3$ ), 1278 m ( $\delta_{\text{s}} \text{ PCH}_3$ ), 1097 s ( $\rho_1 \text{ PPh}$ ), 949 s ( $\rho_1 \text{ PCH}_3$ ), 843 w ( $\rho_2 \text{ PCH}_3$ ), 697 vs ( $\nu_{\text{as}} \text{ PC}_3$ ), 660 w ( $\nu_{\text{s}} \text{ PC}_3$ ).

### 3.5.9 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-tris (trimethylphosphin)cobalt(I) (**9**)

Nach Vorschrift A werden 1,42 g (3,90 mmol)  $\text{Co(PMe}_3)_4$  in 50 mL Ether mit 1,14 g (3,90 mmol) 2-Diphenylphosphinothiophenol, gelöst in 30 mL Ether, umgesetzt. Filtration und Kristallisation der Reaktionslösung bei  $-27^\circ \text{C}$  liefert **9** in Form dunkelbrauner Würfelchen.

**Ausbeute:** 1,89 g (84% d. Th.)

**Schmp.:** 103 -108 °C (Zers.)

**Elementaranalyse:**  $C_{27}H_{41}CoP_4S$ ,  $M = 580,51 \text{ g/mol}$

	C	H	P
ber.	55,86	7,12	21,34
gef.	57,44	7,61	19,51

**IR-Daten** (Nujol,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ):

3059 m ( $\nu \text{ H-C=}$ ), 1573 s ( $\nu \text{ C=C}$ ), 1425 s ( $\delta_{\text{as}} \text{ PCH}_3$ ), 1413 s ( $\delta_{\text{as}} \text{ PCH}_3$ ), 1288 m ( $\delta_{\text{s}} \text{ PCH}_3$ ), 1091 s ( $\rho_1 \text{ PPh}$ ), 935 vs ( $\rho_1 \text{ PCH}_3$ ), 843 w ( $\rho_2 \text{ PCH}_3$ ), 694 s ( $\nu_{\text{as}} \text{ PC}_3$ ), 656 m ( $\nu_{\text{s}} \text{ PC}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum** (300 MHz,  $d_8$ -THF, 297 K, ppm):

$\delta$ : 7,50 – 7,47 m (4H) CH; 7,30 – 7,26 m (4H) CH; 7,16 – 7,13 m (4H) CH; 6,76 m (1H) CH; 6,51 m (1H) CH; 1,36 bs (27H)  $\text{PCH}_3$ .

**$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum** (75 MHz,  $d_8$ -THF, 297 K, ppm):

$\delta$ : 133,0 s (1C) CH; 130,7 s (1C) CH; 130,1 s (1C) CH; 129,4 s (1C) CH; 128,0 s (1C) CH; 127,0 s (1C) CH; 126,4 s (1C) CH; 126,0 s (1C) CH; 125,4 s (1C) CH; 121,7 s (1C) CH; 21,2 s (3C)  $\text{PMe}_3$  (ax); 17,9 s (6C)  $\text{PMe}_3$  (eq).

**$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum** (81 MHz,  $d_8$ -THF, 203 K, ppm):

$\delta$ : 64,0 dt (1P) PPh,  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{eq}}) = 103 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{ax}}) = 66 \text{ Hz}$ ; 29,3 dt (1P)  $\text{PMe}_3$  (ax),  $^2J(\text{P}_{\text{ax}}\text{P}_{\text{eq}}) = 61 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{ax}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 66 \text{ Hz}$ ; -9,8 dd (2P)  $\text{PMe}_3$  (eq),  $^2J(\text{P}_{\text{eq}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 103 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{eq}}\text{P}_{\text{ax}}) = 61 \text{ Hz}$ .

### 3.5.10 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-(*carbonyl*)-bis(trimethylphosphin)cobalt(I) (10)

Setzt man 910 mg (1,57 mmol) **9** in 60 mL THF nach Vorschrift C um, so lassen sich nach Kristallisation aus Pentan bei Raumtemp. dunkelrote,

prismatische Plättchen von **10** isolieren.

**Ausbeute:** 770 mg (92% d. Th.)

**Schmp.:** 110 – 111 °C (Zers.)

**Elementaranalyse:**  $C_{25}H_{32}CoOP_3S$ ,  $M = 532,44 \text{ g/mol}$

	C	H	P
ber.	56,40	6,06	17,45
gef.	56,60	5,91	17,47

**IR-Daten** (Nujol,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ):

3805 w ( $\nu$   $^{12}\text{CO}$ ), 3059 w ( $\nu$  H-C=), 1916 vs ( $\nu$   $^{12}\text{CO}$ ), 1871 w ( $\nu$   $^{13}\text{CO}$ ), 1572 w ( $\nu$  C=C), 1422 m ( $\delta_{\text{as}}$   $\text{PCH}_3$ ), 1271 m ( $\delta_{\text{s}}$   $\text{PCH}_3$ ), 1093 s ( $\rho_1$  PPh), 938 s ( $\rho_1$   $\text{PCH}_3$ ), 843 w ( $\rho_2$   $\text{PCH}_3$ ), 693 s ( $\nu_{\text{as}}$   $\text{PC}_3$ ), 664 m ( $\nu_{\text{s}}$   $\text{PC}_3$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum** (300 MHz,  $d_8$ -THF, 297 K, ppm):

$\delta$ : 7,47 – 7,40 m (4H) CH; 7,34 – 7,29 m (7H) CH; 7,03 m (1H) CH; 6,94 m (1H) CH; 6,73 m (1H) CH; 1,21 s (18H)  $\text{PCH}_3$ .

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** (75 MHz,  $d_8$ -THF, 297 K, ppm):

$\delta$ : 159,4 s C; 139,5 d C,  $^2J(\text{PC}) = 32,0 \text{ Hz}$ ; 133,8 d C,  $^1J(\text{PC}) = 42,3 \text{ Hz}$ ; 131,1 s CH; 130,9 s CH; 130,8 s CH; 127,3 s CH; 127,1 s CH; 126,9 s CH; 119,1 d CH,  $^4J(\text{PC}) = 4,2 \text{ Hz}$ ; 17,3 m  $\text{PCH}_3$ .

**$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum** (81 MHz,  $d_8$ -THF, 203 K, ppm):

$\delta$ : 79,5 t (1P) PPh,  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{Me}}) = 93 \text{ Hz}$ ; 2,6 d (2P)  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 93 \text{ Hz}$ .

### 3.5.11 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-tris(*tert*.-butylisonitril)cobalt(I) (11)

Die Reaktion von 1,36 g (2,34 mmol) **9** in 70 mL THF mit 980 mg (11,8 mmol) *tert*.-Butylisonitril, nach Vorschrift B, liefert mittels Kristallisation aus Pentan bei Raumtemp. dunkelrote Kristallhäufchen von **11**.

**Ausbeute:** 1,32 g (94% d. Th.)

**Schmp.:** 95 – 105 °C, Zers. >122 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>33</sub>H<sub>41</sub>CoN<sub>3</sub>PS, M = 601,68 g/mol

	C	H	P	N
ber.	65,88	6,87	5,15	6,98
gef.	65,55	6,62	5,78	6,59

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>):

3062 m (ν H-C=), 2131 vs (ν CN), 2096 vs (ν CN), 1950 s (ν CN), 1575 m (ν C=C), 1206 s (ν C-N), 1088m (ρ<sub>1</sub> PPh).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 300 K, ppm):

δ: 7,77 – 7,73 m (4H) CH; 7,47 – 7,41 m (7H) CH; 7,13 m (1H) CH; 6,93 m (1H) CH; 6,72 m (1H) CH; 1,38 s (27H) CCH<sub>3</sub>.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 300 K, ppm):

δ: 167,8 s C; 164,1 s C; 140,7 d C, <sup>2</sup>J(PC) = 27,7 Hz; 135,9 d C, <sup>1</sup>J(PC) = 47,8 Hz; 132,8 d CH, <sup>2</sup>J(PC) = 11,3 Hz; 131,9 s CH; 128,2 d CH, <sup>2</sup>J(PC) = 15,1 Hz; 128,0 s CH; 127,7 s CH; 127,6 s CH; 118,6 s CH; 55,8 s CCH<sub>3</sub>; 30,7 s CCH<sub>3</sub>.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (202 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 300 K, ppm):

δ: 63,4 s (1P) PPh.

### 3.5.12 Iodo-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-bis (trimethylphosphin)cobalt(II) (**12**)

Nach Vorschrift B setzt man 1,62 g (2,80 mmol) **9** in 60 mL THF mit 800 mg (5,62 mmol) Iodmethan um und isoliert nach Kristallisation aus Pentan bei 4 °C Verbindung **12** in Form dunkelvioletter Quader.

**Ausbeute:** 1,31 g (74% d. Th.)

**Schmp.:** 132 – 138 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>CoIP<sub>3</sub>S, M = 631,34 g/mol

	C	H	P
ber.	45,66	5,11	14,72
gef.	45,68	5,20	15,19

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>):

3055 w (ν H-C=), 1575 m (ν C=C), 1428 m (δ<sub>as</sub> PCH<sub>3</sub>), 1288 w (δ<sub>s</sub> PCH<sub>3</sub>), 1095 w (ρ<sub>1</sub> PPh), 949 s (ρ<sub>1</sub> PCH<sub>3</sub>), 852 w (ρ<sub>2</sub> PCH<sub>3</sub>), 696 w (ν<sub>as</sub> PC<sub>3</sub>), 663 w (ν<sub>s</sub> PC<sub>3</sub>).

### 3.5.13 Methyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-bis (trimethylphosphin)cobalt(II) (**13**)

Werden nach Vorschrift A 1,43 g (3,94 mmol) Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 80 mL Pentan mit 1,20 g (3,94 mmol) 2-Diphenylphosphinothioanisol umgesetzt, so erhält man



nach Filtration und Kristallisation der Reaktionslösung bei Raumtemp. schwarze Würfelchen der Methylverbindung **13**.

**Ausbeute:** 1,58 g (77% d. Th.)

**Schmp.:** 111 – 113 °C (Zers.)

**Elementaranalyse:** C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>CoP<sub>3</sub>S, M = 519,47 g/mol

	C	H	P
ber.	57,80	6,79	17,89
gef.	57,57	6,94	17,89

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>):

3049 m (ν H-C=), 1573 m (ν C=C), 1438 s (δ<sub>as</sub> PCH<sub>3</sub>), 1422 s (δ<sub>as</sub> PCH<sub>3</sub>), 1281 m (δ<sub>s</sub> PCH<sub>3</sub>), 1092 s (ρ<sub>1</sub> PPh), 946 vs (ρ<sub>1</sub> PCH<sub>3</sub>), 843 w (ρ<sub>2</sub> PCH<sub>3</sub>), 697 m (ν<sub>as</sub> PC<sub>3</sub>), 670 w (ν<sub>s</sub> PC<sub>3</sub>).

### 3.5.14      *trans*-Bis(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-trimethylphosphincobalt(II) (**14**)

730 mg (2,30 mmol) CoMe<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 50 mL Ether werden nach Vorschrift A mit 1,33 g (4,55 mmol) 2-Diphenylphosphinothiophenol, gelöst in 30 mL Ether, vereinigt. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Waschen mit 30 mL Pentan liefert den Bischelatkomplex **14** als ockerfarbenes Pulver.

**Ausbeute:** 1,46 g (88% d. Th.)

**Schmp.:** > 230 °C (Zers.)

**Elementaranalyse:**  $C_{39}H_{37}CoP_3S$ ,  $M = 721,70 \text{ g/mol}$

	C	H	P
ber.	64,91	5,17	12,88
gef.	65,45	5,86	12,33

**IR-Daten** (Nujol,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ):

3048 m ( $\nu \text{ H-C=}$ ), 1575 s ( $\nu \text{ C=C}$ ), 1435 vs ( $\delta_{\text{as}} \text{ PCH}_3$ ), 1422 vs ( $\delta_{\text{as}} \text{ PCH}_3$ ), 1281 m ( $\delta_{\text{s}} \text{ PCH}_3$ ), 1095 s ( $\rho_1 \text{ PPh}$ ), 947 s ( $\rho_1 \text{ PCH}_3$ ), 862 w ( $\rho_2 \text{ PCH}_3$ ), 694 vs ( $\nu_{\text{as}} \text{ PC}_3$ ), 663 w ( $\nu_{\text{s}} \text{ PC}_3$ ).

### 3.5.15 Dimethyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-bis (trimethylphosphin)cobalt(III) (**15a, b**)

Nach Vorschrift A bringt man 1,15 g (3,04 mmol)  $\text{CoMe(PMe}_3)_4$  in 80 mL Pentan mit 930 mg 2-Diphenylphosphinothioanisol zur Reaktion. Durch Filtration und mehrmalige Kristallisation der Pentanlösung bei Raumtemperatur erhält man **15** in Form weinroter, trapezoider Pyramiden.

**Ausbeute:** 1,38 g (85% d. Th.)

**Schmp.:** 103 – 104 °C (Zers.)

**Elementaranalyse:**  $C_{26}H_{38}CoP_3S$ ,  $M = 534,50 \text{ g/mol}$

	C	H	P
ber.	58,43	7,17	17,38
gef.	58,24	7,38	17,43

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ):

3054 m ( $\nu$  H-C=), 1573 s ( $\nu$  C=C), 1439 s ( $\delta_{\text{as}}$  PCH<sub>3</sub>), 1416 s ( $\delta_{\text{as}}$  PCH<sub>3</sub>), 1276 s ( $\delta_{\text{s}}$  PCH<sub>3</sub>), 1182 m ( $\delta$  CoCH<sub>3</sub>), 1145 m ( $\delta$  CoCH<sub>3</sub>), 1083 s ( $\rho_1$  PPh), 948 vs ( $\rho_1$  PCH<sub>3</sub>), 860 m ( $\rho_2$  PCH<sub>3</sub>), 667 s ( $\nu_{\text{s}}$  PC3).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 253 K, ppm):

$\delta$ : 8,07 – 6,83 m (28H) CH; 1,01 d (9H) PCH<sub>3</sub> (**b**),  $^2J(\text{PH}) = 7,8$  Hz; 0,76 bs (18H) PCH<sub>3</sub> (**a**); 0,72 d (9H) PCH<sub>3</sub> (**b**),  $^2J(\text{PH}) = 7,3$  Hz; 0,23 q (6H) CH<sub>3</sub> (**b**),  $^3J(\text{PH}) = 6,9$  Hz; 0,06 bt (3H) CH<sub>3</sub> (**a**),  $^3J(\text{PH}) = 9,5$  Hz; -0,17 bq (3H) CH<sub>3</sub> (**a**),  $^3J(\text{PH}) = 8,5$  Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (202 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 233 K, ppm):

$\delta$ : 64,6 d (1P) PPh (**b**),  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{Me}}) = 261$  Hz; 51,8 bs (1P) PPh (**a**); 14,9 d (1P) PMe<sub>3</sub> (**b**),  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 261$  Hz; 2,7 bs (2P) PMe<sub>3</sub> (**a**); -9,3 bs (1P) PMe<sub>3</sub> (**b**).

### 3.5.16 Hydrido-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-bis (trimethylphosphinnickel(II)) (**16**)

Nach Vorschrift A werden 1,30 g (3,60 mmol) Ni(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 80mL Pentan mit 1,05 g (3,60 mmol) 2-Diphenylphosphinothiophenol in Gegenwart eines fünffachen Überschusses an Trimethylphosphin (1,40 g) umgesetzt. Filtration und Kristallisation der Reaktionslösung bei -27 °C liefert den Hydridokomplex **16** als hellrote, dünne Plättchen.

**Ausbeute:** 670 mg (37% d. Th.)

**Zers.** >65 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{24}H_{33}NiP_3S$ ,  $M = 505,20 \text{ g/mol}$

	C	H	P
ber.	57,06	6,58	18,39
gef.	57,80	6,95	17,81

**IR-Daten** (Nujol,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ):

3028 w ( $\nu \text{ H-C=}$ ), 1893 s ( $\nu \text{ NiH}$ ), 1570 s ( $\nu \text{ C=C}$ ), 1443 vs ( $\delta_{\text{as}} \text{ PCH}_3$ ), 1416 s ( $\delta_{\text{as}} \text{ PCH}_3$ ), 1276 s ( $\delta_{\text{s}} \text{ PCH}_3$ ), 1092 s ( $\rho_1 \text{ PPh}$ ), 939 vs ( $\rho_1 \text{ PCH}_3$ ), 844 m ( $\rho_2 \text{ PCH}_3$ ), 695 s ( $\nu_{\text{as}} \text{ PC}_3$ ), 668 m ( $\nu_{\text{s}} \text{ PC}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum** (300 MHz,  $d_8$ -THF, 203 K, ppm):

$\delta$ : 7,71 – 7,64 m (4H) CH; 7,44 – 7,32 m (7H) CH; 7,09 m (2H) CH; 6,86 m (1H) CH; 1,15 s (18H)  $\text{PCH}_3$ ; -19,9 dt (1H),  $^2J(\text{PH}) = 45 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PH}) = 9 \text{ Hz}$ .

**$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum** (81 MHz,  $d_8$ -THF, 203 K, ppm):

$\delta$ : 57,5 dd (1P)  $\text{PPh}_2$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{eq}}) = 154 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{eq}}) = 18 \text{ Hz}$ ; -14,4 dd (2P)  $\text{PMe}_{\text{eq}}$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{eq}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 154 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{eq}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 18 \text{ Hz}$ .

### 3.5.17 Hydrido-(2-diphenylphosphino)thiophenolato- $[P,S]$ -(dppp)- $[P,P]$ -nickel(II) (17)

Zunächst bringt man nach Vorschrift A 840 mg (2,31 mmol)  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  in 60 mL THF in Gegenwart eines fünffachen Überschusses an Trimethylphosphin (880 mg) mit 670 mg (2,30 mmol) 2-Diphenylphosphinothiophenol zur Reaktion. Nach 30 min. gibt man bei Raumtemp. 950 mg (2,30 mmol) dppp, gelöst in 30 mL THF, hinzu. Nach fünf min. werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 mL Pentan gewaschen. Es verbleibt Komplex **17** als orangefarbenes Pulver.

**Ausbeute:** 1,57 g (89% d. Th.)

**Zers.** >91 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>45</sub>H<sub>41</sub>NiP<sub>3</sub>S, M = 765,49 g/mol

	C	H	P
ber.	70,61	5,40	12,14
gef.	70,64	5,99	11,70

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>):

3055 w (ν H-C=), 1910 m (ν NiH), 1577 s (ν C=C), 1097 s (ρ<sub>1</sub> PPh).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 296 K, ppm):

δ: 7,65 – 6,61 m (34H) CH; 2,62 – 0,94 m (6H) CH<sub>2</sub>; -16,9 dt (1H) NiH, <sup>2</sup>J(PH) = 59 Hz, <sup>2</sup>J(PH) = 22 Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (81 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 243 K, ppm):

δ: 61,9 t (1P) PPh<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>eq</sub>) = 74 Hz; 14,2 d (2P) PPh<sub>2eq</sub>, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>eqP<sub>Ph</sub>) = 74 Hz.

### 3.5.18 *trans*-Methyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[*P,S*]-trimethylphosphinnickel(II) (**18**)

Man setzt 1,35 g Nickel-Methylat (3,70 mmol) in 50 mL THF nach Vorschrift A mit 2,14 g (7,30 mmol) 2-Diphenylphosphinothiophenol in 30 mL THF um. Nach 10 min. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und zweimal mit je 50 mL Pentan extrahiert. Kristallisation bei Raumtemp. liefert den Methylkomplex **18** in Form orangefarbener, prismatischer Stäbchen.

**Ausbeute:** 1,77 g (54% d. Th.)

**Schmp.:** 112 – 119 °C, Zers. >125 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>NiP<sub>2</sub>S, M = 443,15 g/mol

	C	H	P	Ni
ber.	59,63	5,91	13,98	13,24
gef.	59,68	5,80	13,91	13,32

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>):

3049 m (ν H-C=), 1573 s (ν C=C), 1438 vs (δ<sub>as</sub> PCH<sub>3</sub>), 1419 vs (δ<sub>as</sub> PCH<sub>3</sub>), 1306 m (δ<sub>s</sub> PCH<sub>3</sub>), 1183 m (δ NiCH<sub>3</sub>), 1097 s (ρ<sub>1</sub> PPh), 957 vs (ρ<sub>1</sub> PCH<sub>3</sub>), 838 m (ρ<sub>2</sub> PCH<sub>3</sub>), 695 s (ν<sub>as</sub> PC<sub>3</sub>), 675 m (ν<sub>s</sub> PC<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 223 K, ppm):

δ: 7,60 m (4H) CH; 7,38 m (7H) CH; 7,01 m (2H) CH; 6,71 m (1H) CH; 1,35 d (9H) PCH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(PH) = 8,5 Hz; -0,37 dd (3H) NiCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(PH) = 9,4 Hz, <sup>3</sup>J(PH) = 8,5 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 300 K, ppm):

δ: 161,3 d C, <sup>2</sup>J(PC) = 39,0 Hz; 136,8 d C, <sup>1</sup>J(PC) = 55,3 Hz; 134,1 d CH, <sup>3</sup>J(PC) = 10,1 Hz; 133,7 s C; 132,6 s CH; 131,1 s CH; 130,7 s CH; 129,8 d CH, <sup>2</sup>J(PC) = 12,6 Hz; 129,1 d CH, <sup>3</sup>J(PC) = 10,1 Hz; 121,4 d CH, <sup>4</sup>J(PC) = 5,0 Hz; 13,3 d PCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 26,4 Hz; -7,6 d CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(PC) = 22,6 Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum** (81 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 203 K, ppm):

δ: 62,6 d (1P) PPh<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(P<sub>Ph</sub>P<sub>Me</sub>) = 301 Hz; -1,3 d (1P) PMe, <sup>2</sup>J(P<sub>Me</sub>P<sub>Ph</sub>) = 301 Hz.

### 3.5.19 Methyl-(2-diphenylphosphino)thiophenolato-[P,S]-bis-(trimethylphosphin)nickel(II) (**19**)

Bringt man 1,20 g (3,7 mmol)  $\text{NiMe}_2(\text{PMe}_3)_3$  in 50 mL Ether mit 1,07 g (3,66 mmol) 2-Diphenylphosphinothiophenol nach Vorschrift A zur Reaktion, entfernt nach 15 min. das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert mit 50 mL Pentan und 0,50 g  $\text{PMe}_3$ , so isoliert man nach Kristallisation bei  $-27\text{ }^\circ\text{C}$  dunkelrote und verwachsene Nadeln des Methylkomplexes **19**.

**Ausbeute:** 1,29 g (67% d. Th.)

**Schmp.:** 118 – 123  $^\circ\text{C}$ , Zers.  $>132\text{ }^\circ\text{C}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NiP}_3\text{S}$ ,  $M = 519,22\text{ g/mol}$

	C	H	P
ber.	57,83	6,79	17,90
gef.	57,68	6,83	17,86

**IR-Daten** (Nujol, 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ):

3054 w ( $\nu$  H-C=), 1570 m ( $\nu$  C=C), 1437 s ( $\delta_{\text{as}}$   $\text{PCH}_3$ ), 1421 s ( $\delta_{\text{as}}$   $\text{PCH}_3$ ), 1279 m ( $\delta_{\text{s}}$   $\text{PCH}_3$ ), 1158 m ( $\delta$   $\text{NiCH}_3$ ), 1090 s ( $\rho_1$   $\text{PPh}$ ), 944 vs ( $\rho_1$   $\text{PCH}_3$ ), 842 w ( $\rho_1$   $\text{PCH}_3$ ), 698 s ( $\nu_{\text{as}}$   $\text{PC}_3$ ), 666 w ( $\nu_{\text{s}}$   $\text{PC}_3$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum** (300 MHz,  $\text{d}_8$ -THF, 297 K, ppm):

$\delta$ : 7,55 m (4H) CH; 7,36 m (7H) CH; 6,97 m (2H) CH; 6,69 m (1H) CH; 1,13 d (18H)  $\text{PCH}_3$ ,  $^2J(\text{PH}) = 8\text{ Hz}$ ; -0,33 d (3H)  $\text{NiCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 9\text{ Hz}$ .

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** (75 MHz,  $\text{d}_8$ -THF, 297 K, ppm):

$\delta$ : 159,5 d C,  $^2J(\text{PC}) = 41,5\text{ Hz}$ ; 135,4 d C,  $^1J(\text{PC}) = 52,3\text{ Hz}$ ; 133,1 d C,  $^1J(\text{PC}) = 36,7\text{ Hz}$ ; 132,7 d CH,  $^3J(\text{PC}) = 6,3\text{ Hz}$ ; 132,1 d CH,  $^2J(\text{PC}) = 11,5\text{ Hz}$ ; 130,9 s

EXPERIMENTELLER TEIL
----------------------

CH; 129,5 s CH; 128,7 s CH; 127,8 d CH,  $^2J(\text{PC}) = 13,0 \text{ Hz}$ ; 119,3 d CH,  $^4J(\text{PC}) = 4,6 \text{ Hz}$ , 13,3 d  $\text{PCH}_3$ ,  $^1J(\text{PC}) = 9,3 \text{ Hz}$ ; -8,3 d  $\text{CH}_3$ ,  $^2J(\text{PC}) = 21,5 \text{ Hz}$ .

**$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum** (81 MHz,  $\text{d}_8$ -THF, 193 K, ppm):

$\delta$ : 45, 8 t (1P)  $\text{PPh}_2$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{Ph}}\text{P}_{\text{eq}}) = 179 \text{ Hz}$ ; -17,3 d (2P)  $\text{PMe}$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{Me}}\text{P}_{\text{Ph}}) = 179 \text{ Hz}$ .



## 4 Zusammenfassung

Die hier vorgelegte Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuen, Trimethylphosphin gestützten  $[P,S]$ -Chelatkomplexen des Eisens, Cobalts und Nickels und zeigt typische Reaktionen dieser Systeme.

### $[P,S]$ -Eisen(II)-Chelatkomplexe

Abb. 4.1 zeigt das Reaktionsschema der dargestellten und vollständig charakterisierten  $[P,S]$ -Eisen(II)-Verbindungen.

Ausgehend von der Hydrido-eisen(II)-Spezies **1**, welche durch glatte Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$  mit 2-(Diphenylphosphino)thiophenol darstellbar ist, sind durch Substitution eines Trimethylphosphinliganden gegen einen  $\pi$ -Akzeptorliganden (Kohlenmonoxid und *tert.*-Butylisonitril) die jeweiligen Hydrido-eisen(II)-Isomere **2a, b** und **3a, b** zugänglich. Insertionsreaktionen des Akzeptorliganden werden in beiden Fällen nicht beobachtet.

Versucht man, den  $\pi$ -Akzeptor bereits aus dem Eisen(0)-Edukt mitzubringen, indem man  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$  einsetzt, um so auf direktem Wege zu den Verbindungen **2a, b** zu gelangen, kann man lediglich den oktaedrischen Bischelatkomplex **6** isolieren. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie gibt keinerlei Hinweise auf ein Hydrido-eisen(II)-Intermediat.

Ein der Verbindung **6** analog gebauter und damit diamagnetischer Bischelatkomplex lässt sich selbst bei fünffachem Überschuss an Trimethylphosphin nicht darstellen. Hier gelingt nur die Synthese des quadratisch pyramidalen Bischelatkomplexes **8**, der aufgrund seiner Fünffach-Koordination paramagnetisch ist.

Mit Brommethan oder Iodmethan werden die Komplexe **4** und **5** erhalten, allerdings in zwei grundverschiedenen Reaktionsweisen: Die Reaktion mit Iodmethan verläuft unter Methanentwicklung, wohingegen sich Brommethan

unter S-Alkylierung an **1** addiert und eine kationische Eisen(II)-Spezies generiert.

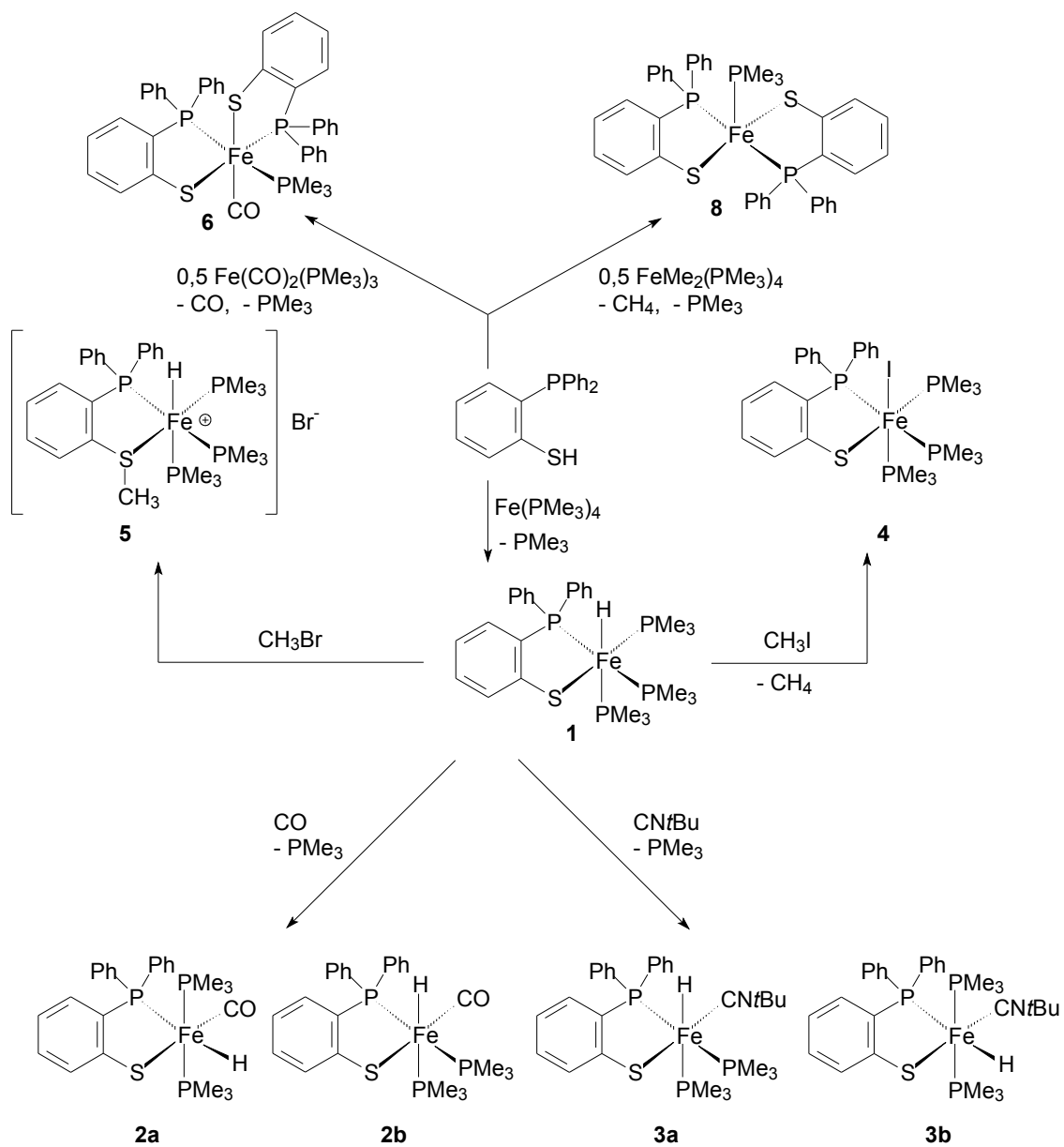


Abb. 4.1 Reaktionsschema der  $[P,S]$ -Eisen(II)-Komplexe

## [P,S]-Cobaltchelatekomplexe in den Oxidationsstufen +I bis +III

Eine Übersicht der synthetisierten [P,S]-Cobaltkomplexe gibt das Reaktionsschema in Abb. 4.2.

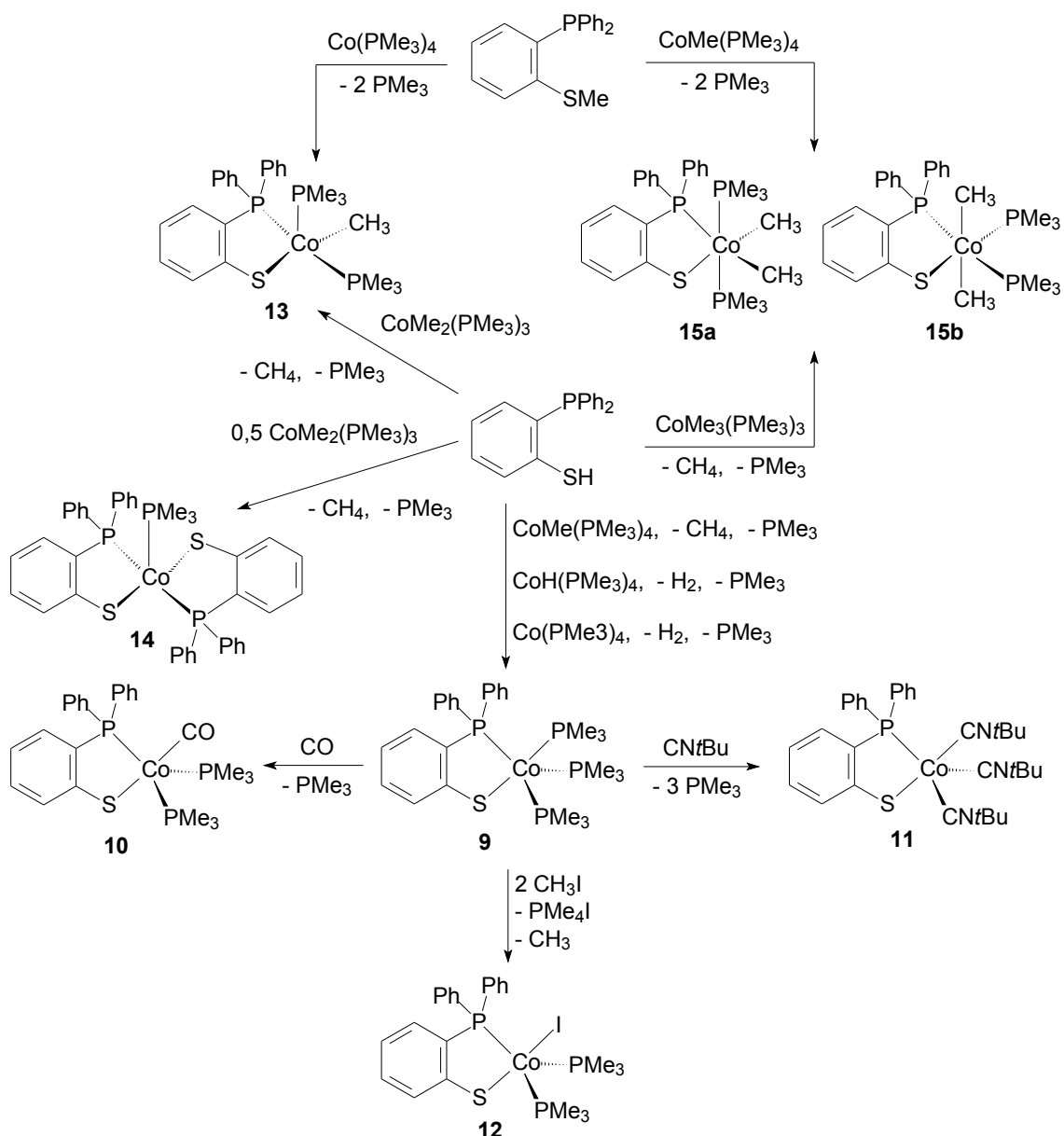


Abb. 4.2 Übersicht der [P,S]-Cobaltkomplexe

Die Cobalt(I)-Verbindung **9** lässt sich, wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt, auf drei verschiedenen Wegen darstellen, wobei die Umsetzung des Phosphinothiophenols mit der Cobalt(0)-Spezies  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  die Frage nach dem Reaktionsmechanismus aufwirft. Dieser konnte jedoch (Abb. 4.3) eindeutig geklärt werden.

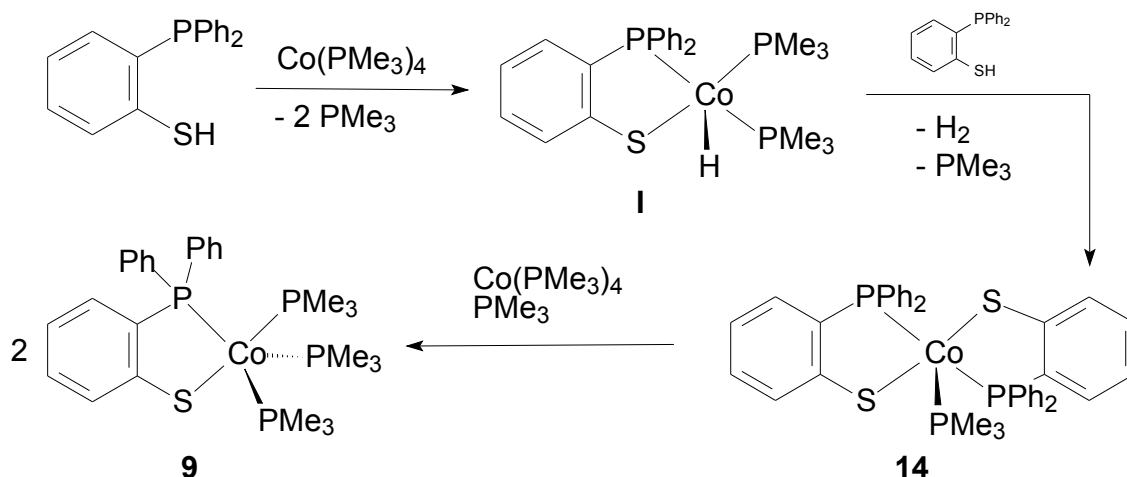


Abb. 4.3 Reaktionsmechanismus zur Bildung von **9** über die Cobalt(0)-Stufe  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$

Der letzte Schritt im Mechanismus, welcher in einer Komproportionierung des Bischelatkomplexes **14** mit  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  besteht, wurde durch ein Kontroll-experiment erfolgreich verifiziert.

Die Derivatisierungen mit Kohlenmonoxid, *tert.*-Butylisonitril und Iodmethan führen in sehr guten Ausbeuten zu den Komplexen **10**, **11** und **12**.

Interessant sind die Umsetzungen von  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  und  $\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4$  mit 2-(Diphenylphosphino)thioanisol. Hiermit gelang zum ersten Mal durch oxidative Addition einer Methyl-Schwefel-Bindung an das Cobaltzentrum die Darstellung der Methylcobaltderivate **13** und **15a, b**. Erst die Erkenntnis über die Empfindlichkeit dieser Methylverbindungen gegenüber Donorsolventien wie Ether und THF, ermöglichte die erfolgreiche Darstellung dieser Komplexe via  $\text{CoMe}_2(\text{PMe}_3)_3$  bzw.  $\text{CoMe}_3(\text{PMe}_3)_3$  mit 2-(Diphenylphosphino)thiophenol in Pentan als Lösungsmittel. Beide Synthesewege zur Darstellung der Dimethylcobalt(III)-Verbindungen **15a, b** führen zu identischen Isomeren, was auf ein Gleichgewicht dieser Isomere im verwendeten Lösungsmittel Pentan zurückzuführen ist.

## [P,S]-Nickel(II)-Chelatkomplexe

Die dargestellten [P,S]-Nickel(II)-Komplexe sind im Reaktionsschema in Abb. 4.4 veranschaulicht.

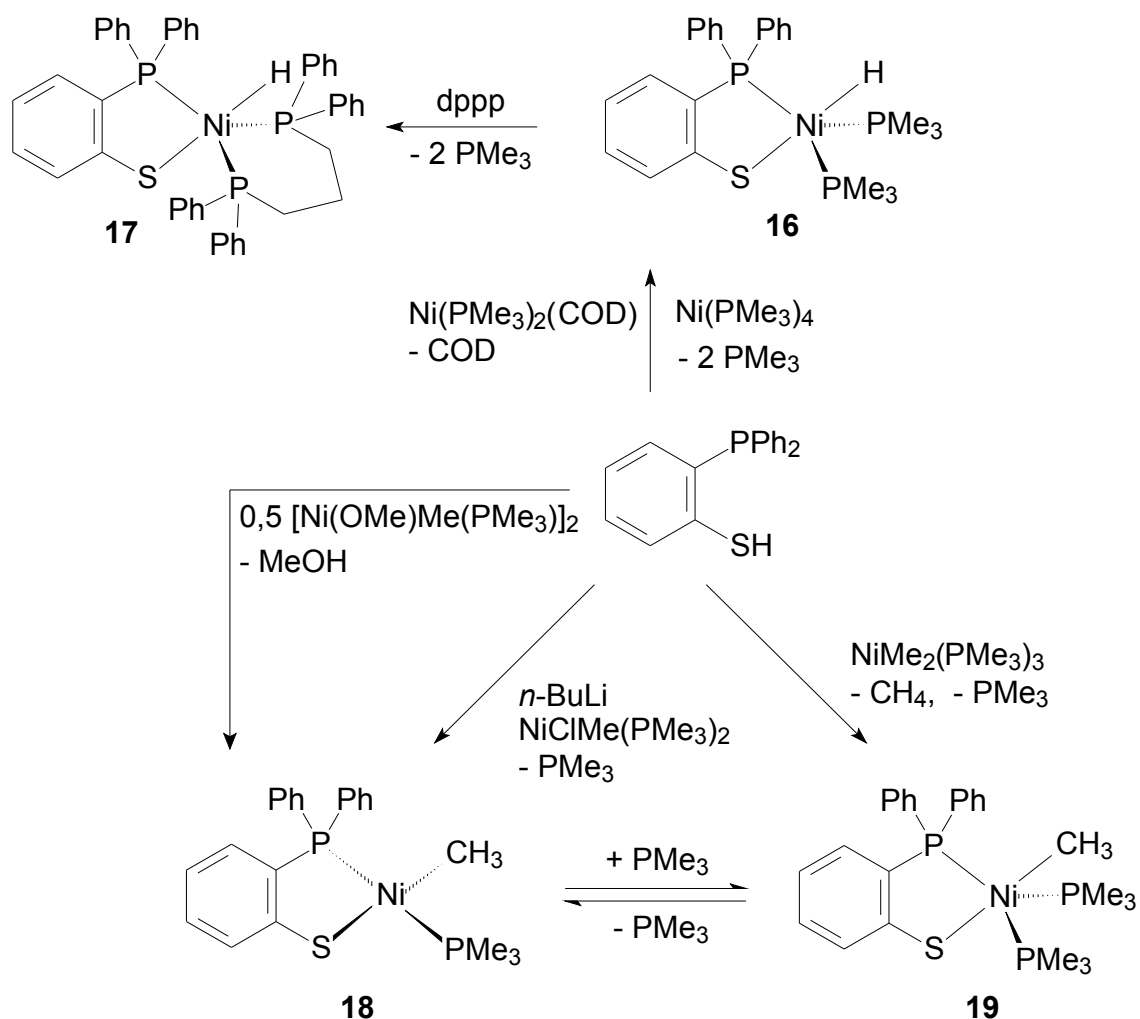


Abb. 4.4 Reaktionsschema der synthetisierten [P,S]-Nickel(II)-Komplexe

Setzt man die Nickel(0)-Edukte  $\text{Ni(PMe}_3)_4$  bzw.  $\text{Ni(PMe}_3)_2(\text{COD})$  mit dem Phosphinothiophenol in Gegenwart eines fünffachen Überschusses an Trimethylphosphin um, so erhält man den stabilen Hydridonickel(II)-Komplex **16**, der aus phosphinhaltiger Pentanlösung bei  $-27^\circ\text{C}$  kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert wurde. In phosphinfreier Lösung zersetzt sich **16** allerdings rasch unter Wasserstoffentwicklung zur eingesetzten Nickel-(0)-Spezies und dem

hellgrünen *trans*-Bischelatkomplex (s. Zersetzungszyklus in Kapitel 2.4.1).

Die Stabilisierung des Komplexes **16** durch Austausch der beiden Trimethylphosphinliganden gegen den zweizähligen  $[P,P]$ -Chelatliganden dppp gelingt zwar, ohne jedoch die Bildung des Bischelatkomplexes zu unterdrücken.

Die Methyl-Nickel(II)-Verbindungen **18** und **19** lassen sich, wie in Abb. 4.4 gezeigt, aus den entsprechenden Methylnickeledukten herstellen und sind durch Addition bzw. Dissoziation von Trimethylphosphin ineinander überführbar.

Eine *cis/trans*-Isomerie der quadratisch planaren Verbindung **18**, wie sie bei den isoelektronischen  $[P,N]$ - und  $[P,O]$ -Komplexen beobachtet wird, kann nicht festgestellt werden. Hierfür zeichnet der weiche Charakter des Schwefels verantwortlich, der ausschließlich die Bildung des thermodynamisch stabilen *trans*-Isomers erlaubt.

## Ausblick

Die vorliegende Arbeit stellt bislang unbekannte  $[P,S]$ -Systeme des Eisens, Cobalts und Nickels vor. Die Untersuchungen der oxidativen Addition der Cobalt(0)- und Cobalt(I)-Verbindungen an 2-(Diphenylphosphino)thioanisol verdienen besondere Beachtung, da hier durch Modifikation des Alkylrestes an der Thioetherfunktion, neue Alkylcobalt(III)-Spezies generierbar sein sollten. Durch Umsetzung des Ethylthioethers mit  $\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4$ , könnte sich nach der oxidativen Addition der Ethyl-Schwefel-Bindung an das Cobaltzentrum durch  $\beta$ -H-Eliminierung eine bis dato nicht fassbare Hydridomethylcobalt(III)-Spezies synthetisieren lassen (s. Abb. 4.5).

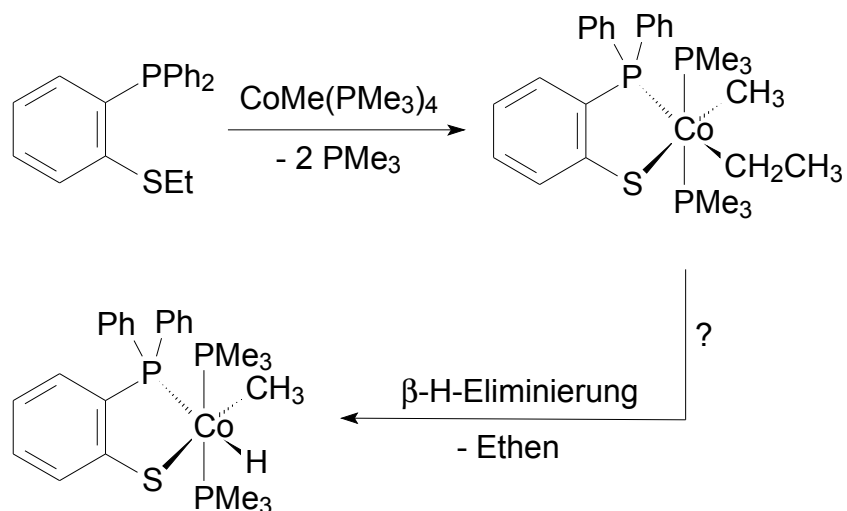


Abb. 4.5 Möglicher Reaktionsweg zur Darstellung einer Hydridomethylcobalt(III)-Verbindung

Die Synthesen neuer Phosphinothioether und deren Umsetzung mit Cobalt(0)- und Cobalt(I)-Edukten sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [2] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [3] M. Arndt-Rosenau, U. Beginn, H. Motschmann, *Nachr. Chem. Tech.* **1988**, 46, Nr.1.
- [4] C. H. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl. B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**.
- [5] W. Keim, A. Behr, G. Schmitt, *Technische Produkte und Prozesse*, 1. Aufl. Verlag Salle Sauerländer, Ffm, **1986**.
- [6] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 493.
- [7] M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, 2, 594 – 601.
- [8] W. Keim, *Chem.-Ing.-Tech.* **1984**, 56, 850.
- [9] W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 251 – 260.
- [10] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414 – 6415.
- [11] C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, 16, 2005 – 2007.
- [12] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049 – 4050.
- [13] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143 – 7144.
- [14] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 849 – 850.
- [15] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448 – 468.
- [16] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Aufl. VCH, Weinheim, **1988**.



- [17] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023 – 4027.
- [18] *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 4. Aufl. Band 11, VCH, Weinheim, **1976**.
- [19] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A18, VCH, Weinheim, New York, **1986**.
- [20] H.-F. Klein, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 362 – 365.
- [21] A. Brand, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1998**.
- [22] A. Dal, *Dissertation*, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, **1998**.
- [23] O. Hetche, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [24] S. Mao, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1998**.
- [25] J. Heinicke, M. He, A. Dal, H.-F. Klein, O. Hetche, W. Keim, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 3, 431 – 440.
- [26] E. Block, G. Ofori-Okai, H. Kang, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 188, 7 – 13.
- [27] J. R. Dilworth, C. Lu, J. R. Miller, Y. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1957 – 1964.
- [28] J. S. Kim, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 250, 283 – 294.
- [29] P. Perez-Lourido, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Sousa, J. Zubieta, K. Maresca, *Polyhedron* **1998**, 17, 4457 – 4464.
- [30] L. Dahlenburg, K. Herbst, M. Kühnlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 250 – 258.
- [31] J. R. Dilworth, D. Morales, Y. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3007 – 3015.
- [32] L. R. Gray, S. J. Higgins, W. Levason, M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans* **1984**, 459 – 467.
- [33] M. Frey, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [34] P. Perez-Lourido, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, J. Castro, A. Sousa, L. Cooper, J. R. Dilworth, R. L. Richards, Y. Zheng, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 356, 193 – 202.

- [35] H.-F. Hsu, S. A. Koch, C. V. Popescu, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8371 – 8372.
- [36] O. Daugulis, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4699 – 4704.
- [37] M. J. Rachita, R. L. Huff, J. L. Bennett, M. Brookhart, *J. Polym. Science, Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4627 – 4640.
- [38] C. A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3128 – 3129.
- [39] E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 658 – 665.
- [40] E. Block, G. Ofori-Okai, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2327 – 2329.
- [41] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827 – 36.
- [42] H. V. Nanishankar, M. Nethaji, B. R. Jagirdar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3048 – 3056.
- [43] L. Brammer, *Dalton Trans.* **2003**, 3145 – 3157.
- [44] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1989**, *12*, S1 – S83.
- [45] J. Heinicke, M. He, A. Dal, H.-F. Klein, O. Hetche, W. Keim, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 431 – 440.
- [46] W. W. Ellis, A. Miedaner, C. J. Curtis, D. H. Gibson, D. L. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1926 – 1932.
- [47] D. H. Gibson, K. Owens, S. K. Mandal, W. E. Sattich, J. O. Franco, *Organometallics* **1989**, *8*, 498 – 505.
- [48] S. Reinartz, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **2002**, *21*, 247 – 249.
- [49] R. Beck, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [50] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2699 – 2711.
- [51] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 956 – 966.
- [52] N. D. Silavwe, X. Pan, D. R. Tyler, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *144*, 123 – 128.

- [53] J. L. Male, R. K. Pomeroy, D. R. Tyler, *Organometallics* **1997**, 16, 3431 – 3438.
- [54] W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1212 – 1223.
- [55] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 18. Aufl. Berlin, **1990**.
- [56] G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, *Acta. Crystallogr. Sect. A*, **1990**, 46, 467 – 473.
- [57] G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, *SHELXL-93*, Universität Göttingen **1998**.
- [58] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, 4, 149 – 156.
- [59] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2222 – 2235.
- [60] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2200.
- [61] W. D. Jones, G. P. Foster, J. M. Putinas, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2120 – 2127.
- [62] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 944 – 955.
- [63] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1453 – 1464.
- [64] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 473 – 477.
- [65] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1453 – 1464.
- [66] K. A. Jensen, O. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 3, 1044 – 1045.
- [67] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 1433 – 1452.
- [68] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2628 – 2636.
- [69] B. Bogdanovic, M. Körner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 1 – 23.
- [70] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 885 – 886.

## 6 Dank

Ich danke,

Herrn Prof. Dr. J. J. Schneider für seine Tätigkeit als Mitberichterstatter

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H. Fueß vom Institut für Materialwissenschaften für die Nutzungsmöglichkeit zur Einkristallstrukturanalyse, Dr. H. Ehrenberg für die Einführung in die Methoden der Einkristalldiffraktometrie und Hilfe bei speziellen Problemen, sowie Frau Ingrid Svoboda und Frau Sabine Foro für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Strukturanalysen

Herrn Dr. U. Flörke für die Durchführung und Lösung der Molekülstruktur von Verbindung **9**

Herrn Dipl.-Ing. K.-O. Runzheimer und Frau K. Jungk vom Institut für Organische Chemie, sowie Frau J. Wendlig vom Fachgebiet Anorganische Chemie I für die Aufnahmen der zum Teil sehr aufwendigen NMR-Spektren

Herrn Prof. Dr. J. J. Veith für die Aufnahme der Massenspektren

nochmals allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie I für das hervorragende Betriebsklima und die sehr gute Zusammenarbeit, sowie Frau Kathrin Heinze und ganz besonders Frau Tatjana „Tate“ Solms für die viele Mühe und Geduld

Ein ganz besonderer und persönlicher Dank geht an meine Freundin Steffi, die mich während meiner Promotionszeit und der Niederschrift sehr unterstützt hat.

## **7      Anhang**

- 1. Kristallographische Daten von 1**
- 2. Kristallographische Daten von 2a, b**
- 3. Kristallographische Daten von 3b**
- 4. Kristallographische Daten von 9**
- 5. Kristallographische Daten von 10**
- 6. Kristallographische Daten von 13**
- 7. Kristallographische Daten von 15a**
- 8. Kristallographische Daten von 18**
- 9. Kristallographische Daten von 16**

## 7.1 Kristallographische Daten von 1

### 7.1.1 Kristallographische Daten und Datensammlung

Diffraktometer	Oxford Excalibur	
Formel	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> Fe P <sub>4</sub> S	
Molmasse	578.40 g/mol	
Temperatur	301(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P21/c	
Gitterkonstanten	a = 18.034(2) Å b = 9.2410(10) Å c = 17.905(2) Å	alpha = 90° beta = 99.610(10)° gamma = 90°
Volumen	2942.0(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte	1.306 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.816 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1224	
Kristalldimension	0.50 x 0.36 x 0.08 mm	
Meßbereich Theta	4.08 to 26.37°	
Indexbereich	-22<=h<=22, -11<=k<=11, -18<=l<=22	
Zahl der Reflexe	38612	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6011	
Absorptionskorrektur	keine	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.108	
R-Werte für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1495	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1562	

### 7.1.2 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2087(2)	5872(4)	1867(2)	38(1)
C(2)	2758(2)	5099(4)	2047(2)	35(1)
C(3)	2812(2)	4026(4)	2608(2)	43(1)
C(4)	2217(3)	3754(5)	2976(2)	52(1)
C(5)	1563(3)	4529(5)	2809(3)	58(1)
C(6)	1498(2)	5577(5)	2256(2)	50(1)
C(7)	1445(2)	6044(4)	328(2)	40(1)
C(8)	1281(2)	4597(4)	425(3)	50(1)
C(9)	881(3)	3797(5)	-165(3)	62(1)
C(10)	641(3)	4433(6)	-847(3)	69(1)
C(11)	794(3)	5861(6)	-958(3)	69(1)
C(12)	1199(2)	6665(5)	-371(2)	53(1)
C(13)	1389(2)	8465(4)	1331(2)	39(1)
C(14)	1623(2)	9302(5)	1964(2)	51(1)
C(15)	1174(3)	10366(6)	2180(3)	68(1)
C(16)	472(3)	10618(7)	1767(4)	79(2)
C(17)	227(3)	9792(6)	1142(3)	71(1)
C(18)	677(2)	8717(5)	924(3)	54(1)
C(19)	2878(3)	7470(6)	-1063(2)	63(1)
C(20)	3128(4)	4859(5)	-336(3)	78(2)
C(21)	4322(3)	6761(7)	-362(3)	67(1)
C(22)	5132(2)	6866(5)	1509(3)	55(1)
C(23)	4908(2)	9788(5)	1413(3)	56(1)
C(24)	4405(3)	8284(5)	2568(2)	53(1)
C(25)	3599(3)	10717(5)	-55(2)	52(1)
C(26)	3029(3)	11315(4)	1290(3)	62(1)
C(27)	2083(3)	10434(5)	-21(3)	58(1)

P(1)	2049(1)	7097(1)	1071(1)	33(1)
P(2)	2985(1)	9920(1)	555(1)	38(1)
P(3)	4367(1)	8162(1)	1548(1)	36(1)
P(4)	3360(1)	6764(1)	-158(1)	39(1)
S(1)	3488(1)	5452(1)	1553(1)	39(1)
Fe(1)	3196(1)	7691(1)	966(1)	29(1)

### 7.1.3 Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

C(1)-C(6)	1.390(5)	C(7)-C(8)-C(9)	120.8(4)
C(1)-C(2)	1.396(5)	C(10)-C(9)-C(8)	120.0(4)
C(1)-P(1)	1.812(4)	C(9)-C(10)-C(11)	120.4(4)
C(2)-C(3)	1.403(5)	C(10)-C(11)-C(12)	119.8(5)
C(2)-S(1)	1.735(4)	C(7)-C(12)-C(11)	120.8(4)
C(3)-C(4)	1.373(6)	C(14)-C(13)-C(18)	117.9(4)
C(4)-C(5)	1.369(7)	C(14)-C(13)-P(1)	118.0(3)
C(5)-C(6)	1.376(6)	C(18)-C(13)-P(1)	124.2(3)
C(7)-C(12)	1.380(6)	C(15)-C(14)-C(13)	121.4(4)
C(7)-C(8)	1.387(6)	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(5)
C(7)-P(1)	1.850(4)	C(17)-C(16)-C(15)	119.3(5)
C(8)-C(9)	1.388(6)	C(16)-C(17)-C(18)	120.6(5)
C(9)-C(10)	1.359(7)	C(17)-C(18)-C(13)	120.6(4)
C(10)-C(11)	1.369(8)	C(1)-P(1)-C(13)	99.87(17)
C(11)-C(12)	1.391(6)	C(1)-P(1)-C(7)	100.30(17)
C(13)-C(14)	1.378(5)	C(13)-P(1)-C(7)	102.39(17)
C(13)-C(18)	1.386(5)	C(1)-P(1)-Fe(1)	108.24(12)
C(13)-P(1)	1.848(4)	C(13)-P(1)-Fe(1)	120.64(12)
C(14)-C(15)	1.370(6)	C(7)-P(1)-Fe(1)	121.59(12)
C(15)-C(16)	1.375(8)	C(25)-P(2)-C(26)	100.8(2)
C(16)-C(17)	1.365(8)	C(25)-P(2)-C(27)	97.3(2)
C(17)-C(18)	1.380(7)	C(26)-P(2)-C(27)	98.5(2)
C(19)-P(4)	1.827(5)	C(25)-P(2)-Fe(1)	119.23(15)
C(20)-P(4)	1.826(5)	C(26)-P(2)-Fe(1)	115.72(16)
C(21)-P(4)	1.832(5)	C(27)-P(2)-Fe(1)	121.17(15)
C(22)-P(3)	1.837(4)	C(24)-P(3)-C(23)	98.6(2)
C(23)-P(3)	1.830(4)	C(24)-P(3)-C(22)	100.1(2)
C(24)-P(3)	1.820(4)	C(23)-P(3)-C(22)	96.3(2)
C(25)-P(2)	1.834(4)	C(24)-P(3)-Fe(1)	110.75(15)
C(26)-P(2)	1.835(4)	C(23)-P(3)-Fe(1)	125.58(15)
C(27)-P(2)	1.837(4)	C(22)-P(3)-Fe(1)	120.84(15)
P(1)-Fe(1)	2.1789(10)	C(20)-P(4)-C(19)	97.4(3)
P(2)-Fe(1)	2.1985(10)	C(20)-P(4)-C(21)	99.2(3)
P(3)-Fe(1)	2.2353(10)	C(19)-P(4)-C(21)	98.6(2)
P(4)-Fe(1)	2.2515(11)	C(20)-P(4)-Fe(1)	117.56(18)
S(1)-Fe(1)	2.3411(10)	C(19)-P(4)-Fe(1)	122.90(16)
C(6)-C(1)-C(2)	119.3(3)	C(21)-P(4)-Fe(1)	116.73(16)
C(6)-C(1)-P(1)	125.7(3)	C(2)-S(1)-Fe(1)	105.18(12)
C(2)-C(1)-P(1)	114.8(3)	P(1)-Fe(1)-P(2)	98.73(4)
C(1)-C(2)-C(3)	118.7(3)	P(1)-Fe(1)-P(3)	147.70(4)
C(1)-C(2)-S(1)	119.2(3)	P(2)-Fe(1)-P(3)	94.06(4)
C(3)-C(2)-S(1)	122.0(3)	P(1)-Fe(1)-P(4)	104.46(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(4)	P(2)-Fe(1)-P(4)	95.63(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(4)	P(3)-Fe(1)-P(4)	103.63(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.5(4)	P(1)-Fe(1)-S(1)	83.35(4)
C(5)-C(6)-C(1)	121.2(4)	P(2)-Fe(1)-S(1)	172.63(4)
C(12)-C(7)-C(8)	118.2(4)	P(3)-Fe(1)-S(1)	80.70(4)
C(12)-C(7)-P(1)	119.7(3)	P(4)-Fe(1)-S(1)	90.66(4)
C(8)-C(7)-P(1)	121.9(3)		



**7.1.4****Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )**

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U23</b>	<b>U13</b>	<b>U12</b>
C(1)	40(2)	33(2)	41(2)	3(1)	3(2)	-2(2)
C(2)	36(2)	29(2)	37(2)	-2(1)	-2(1)	-6(1)
C(3)	52(2)	32(2)	42(2)	5(2)	-3(2)	-3(2)
C(4)	70(3)	45(2)	40(2)	7(2)	4(2)	-13(2)
C(5)	60(3)	64(3)	54(2)	4(2)	20(2)	-16(2)
C(6)	41(2)	52(2)	57(2)	6(2)	9(2)	-4(2)
C(7)	32(2)	41(2)	47(2)	-6(2)	1(2)	0(2)
C(8)	41(2)	44(2)	60(2)	-6(2)	-2(2)	-5(2)
C(9)	48(2)	46(2)	88(3)	-16(2)	-2(2)	-8(2)
C(10)	56(3)	71(3)	71(3)	-28(3)	-10(2)	-4(2)
C(11)	68(3)	76(3)	54(3)	-10(2)	-12(2)	7(3)
C(12)	54(2)	53(2)	49(2)	-4(2)	-2(2)	0(2)
C(13)	36(2)	36(2)	47(2)	3(2)	10(2)	1(2)
C(14)	45(2)	50(2)	57(2)	-8(2)	7(2)	2(2)
C(15)	66(3)	62(3)	80(3)	-25(3)	22(3)	0(2)
C(16)	70(3)	72(3)	99(4)	-7(3)	30(3)	25(3)
C(17)	47(2)	83(4)	83(3)	2(3)	9(2)	25(3)
C(18)	39(2)	59(3)	62(3)	0(2)	4(2)	6(2)
C(19)	70(3)	74(3)	44(2)	-6(2)	4(2)	20(3)
C(20)	119(5)	45(3)	73(3)	-22(2)	28(3)	-11(3)
C(21)	56(3)	95(4)	51(2)	-8(3)	18(2)	14(3)
C(22)	38(2)	56(3)	67(3)	4(2)	3(2)	1(2)
C(23)	48(2)	50(2)	68(3)	4(2)	4(2)	-17(2)
C(24)	58(2)	60(3)	40(2)	-6(2)	1(2)	-7(2)
C(25)	61(2)	41(2)	58(2)	11(2)	19(2)	-1(2)
C(26)	86(3)	28(2)	77(3)	-8(2)	31(3)	-5(2)
C(27)	58(3)	45(2)	72(3)	22(2)	11(2)	16(2)
P(1)	31(1)	29(1)	37(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
P(2)	45(1)	24(1)	47(1)	3(1)	11(1)	4(1)
P(3)	34(1)	34(1)	40(1)	0(1)	3(1)	-4(1)
P(4)	47(1)	31(1)	40(1)	-2(1)	9(1)	4(1)
S(1)	37(1)	28(1)	52(1)	7(1)	7(1)	3(1)
Fe(1)	31(1)	22(1)	35(1)	0(1)	4(1)	0(1)

**7.1.5****H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )**

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
H(1)	3030(20)	8230(40)	1680(20)	35
H(3)	3254	3496	2732	52
H(4)	2258	3034	3343	63
H(5)	1166	4349	3067	70
H(6)	1053	6097	2140	60
H(8)	1442	4156	891	60
H(9)	777	2826	-93	75
H(10)	373	3895	-1241	82
H(11)	626	6293	-1425	82
H(12)	1305	7632	-450	64
H(14)	2095	9140	2250	61
H(15)	1345	10920	2608	82
H(16)	168	11343	1912	94
H(17)	-248	9955	862	86
H(18)	501	8157	500	65
H(19A)	2352	7243	-1121	76
H(19B)	3088	7037	-1468	76
H(19C)	2942	8501	-1075	76
H(20A)	3326	4540	-773	93
H(20B)	2592	4741	-424	93
H(20C)	3345	4294	96	93
H(21A)	4463	7729	-474	80
H(21B)	4347	6149	-791	80
H(21C)	4660	6404	70	80
H(22A)	5544	7077	1908	66
H(22B)	5297	6943	1028	66
H(22C)	4954	5902	1572	66
H(23A)	5085	9728	937	67
H(23B)	5330	9862	1816	67
H(23C)	4594	10626	1415	67
H(24A)	4891	8629	2800	64
H(24B)	4318	7345	2766	64
H(24C)	4025	8942	2677	64
H(25A)	4093	10853	231	63
H(25B)	3398	11635	-242	63
H(25C)	3625	10082	-474	63
H(26A)	2847	12216	1062	74
H(26B)	3540	11431	1538	74

H(26C)	2722	11030	1654	74
H(27C)	1678	10090	218	70
H(27B)	2045	10012	-515	70
H(27A)	2056	11468	-65	70

## 7.2 Kristallographische Daten von 2a, b

### 7.2.1 Kristallographische Daten und Datensammlung

Diffraktometer	Oxford Excalibur	
Formel	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> Fe O P <sub>3</sub> S	
Molmasse	530.33 g/mol	
Temperatur	301(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P121/n	
Gitterkonstanten	a = 16.938(2) Å	alpha = 90°
	b = 10.2810(10) Å	beta = 95.075(11)°
	c = 31.128(4) Å	gamma = 90°
Volumen	5399.4(11) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Dichte	1.305 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.829 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2224	
Kristalldimension	0.35 x 0.30 x 0.20 mm	
Meßbereich Theta	4.11 to 26.37°	
Indexbereich	-18<=h<=21, -12<=k<=12, -38<=l<=37	
Zahl der Reflexe	33383	
Zahl der unabhängigen Reflexe	10974	
Absorptionskorrektur	keine	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.019	
R-Werte für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1231	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0890, wR2 = 0.1386	

### 7.2.2 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8176(2)	2975(4)	1485(1)	50(1)
C(2)	7458(2)	2374(4)	1341(1)	53(1)
C(3)	7051(3)	1731(4)	1650(2)	74(1)
C(4)	7321(3)	1712(5)	2074(2)	85(2)
C(5)	8013(3)	2332(5)	2215(1)	81(1)
C(6)	8443(3)	2953(4)	1922(1)	65(1)
C(7)	8950(2)	5361(4)	1266(1)	52(1)
C(8)	9411(2)	6176(4)	1035(1)	60(1)
C(9)	9542(3)	7458(4)	1148(2)	75(1)
C(10)	9211(3)	7978(5)	1484(2)	91(2)
C(11)	8756(4)	7210(5)	1726(2)	102(2)
C(12)	8627(3)	5900(4)	1614(2)	83(1)

C(13)	9687(2)	2921(3)	1112(1)	46(1)
C(14)	10209(2)	3199(4)	807(1)	57(1)
C(15)	10922(2)	2557(4)	799(1)	70(1)
C(16)	11125(2)	1606(5)	1096(2)	72(1)
C(17)	10616(3)	1302(5)	1397(2)	74(1)
C(18)	9907(2)	1961(4)	1410(1)	60(1)
C(19)	8631(2)	4336(4)	134(1)	52(1)
C(20)	7541(3)	6735(4)	212(2)	104(2)
C(21)	6900(5)	5865(8)	940(2)	177(4)
C(22)	6271(3)	5059(6)	136(3)	147(3)
C(23)	7623(3)	745(4)	-121(2)	87(2)
C(24)	9200(3)	1527(5)	-111(2)	90(2)
C(25)	8659(3)	321(4)	616(2)	92(2)
C(26)	3288(2)	7225(3)	1346(1)	42(1)
C(27)	2595(2)	7920(3)	1398(1)	44(1)
C(28)	1867(2)	7413(4)	1225(1)	56(1)
C(29)	1829(3)	6253(4)	1022(1)	63(1)
C(30)	2506(3)	5534(4)	980(1)	64(1)
C(31)	3232(3)	6015(4)	1140(1)	57(1)
C(32)	4797(2)	6672(3)	1825(1)	42(1)
C(33)	4616(3)	6258(4)	2222(1)	70(1)
C(34)	5044(3)	5284(4)	2437(2)	83(2)
C(35)	5660(3)	4720(4)	2268(2)	79(1)
C(36)	5836(3)	5082(5)	1875(2)	103(2)
C(37)	5408(3)	6067(4)	1646(2)	84(2)
C(38)	4737(2)	8238(3)	1061(1)	45(1)
C(39)	4426(3)	7927(4)	651(1)	57(1)
C(40)	4835(3)	8244(4)	299(1)	71(1)
C(41)	5544(3)	8870(4)	353(2)	75(1)
C(42)	5871(3)	9181(4)	756(2)	70(1)
C(43)	5467(2)	8869(4)	1112(1)	59(1)
C(44)	4914(2)	9812(4)	2137(1)	52(1)
C(45)	3637(3)	11076(5)	925(1)	89(2)
C(46)	4830(3)	12266(5)	1461(2)	118(2)
C(47)	3218(3)	12642(4)	1596(2)	97(2)
C(48)	4060(3)	12072(5)	2711(2)	98(2)
C(49)	2561(3)	10863(6)	2613(2)	116(2)
C(50)	3874(4)	9568(6)	3016(2)	128(2)
P(1)	8708(1)	3716(1)	1068(1)	43(1)
P(2)	7207(1)	5244(1)	445(1)	57(1)
P(3)	8375(1)	1584(1)	226(1)	59(1)
P(4)	4209(1)	7982(1)	1548(1)	39(1)

P(5)	3919(1)	11345(1)	1492(1)	57(1)
P(6)	3593(1)	10556(1)	2542(1)	58(1)
S(1)	7067(1)	2417(1)	800(1)	67(1)
S(2)	2617(1)	9364(1)	1691(1)	55(1)
O(1)	9052(2)	4895(3)	-77(1)	77(1)
O(2)	5570(2)	9932(3)	2266(1)	80(1)
Fe(1)	7993(1)	3528(1)	438(1)	45(1)
Fe(2)	3936(1)	9645(1)	1940(1)	41(1)

### 7.2.3 Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

C(1)-C(6)	1.395(5)	C(16)-C(15)-C(14)	119.8(4)
C(1)-C(2)	1.402(5)	C(17)-C(16)-C(15)	119.5(4)
C(1)-P(1)	1.812(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.7(4)
C(2)-C(3)	1.395(5)	C(17)-C(18)-C(13)	120.8(4)
C(2)-S(1)	1.757(4)	O(1)-C(19)-Fe(1)	178.7(4)
C(3)-C(4)	1.359(6)	C(27)-C(26)-C(31)	119.0(3)
C(4)-C(5)	1.372(7)	C(27)-C(26)-P(4)	116.6(3)
C(5)-C(6)	1.374(5)	C(31)-C(26)-P(4)	124.3(3)
C(7)-C(12)	1.374(6)	C(26)-C(27)-C(28)	119.0(3)
C(7)-C(8)	1.389(5)	C(26)-C(27)-S(2)	121.2(3)
C(7)-P(1)	1.835(4)	C(28)-C(27)-S(2)	119.8(3)
C(8)-C(9)	1.377(6)	C(29)-C(28)-C(27)	120.9(4)
C(9)-C(10)	1.343(7)	C(28)-C(29)-C(30)	120.8(4)
C(10)-C(11)	1.372(7)	C(31)-C(30)-C(29)	119.8(4)
C(11)-C(12)	1.404(6)	C(30)-C(31)-C(26)	120.5(4)
C(13)-C(14)	1.381(5)	C(37)-C(32)-C(33)	117.7(3)
C(13)-C(18)	1.384(5)	C(37)-C(32)-P(4)	122.6(3)
C(13)-P(1)	1.844(4)	C(33)-C(32)-P(4)	119.7(3)
C(14)-C(15)	1.380(5)	C(32)-C(33)-C(34)	121.1(4)
C(15)-C(16)	1.368(6)	C(35)-C(34)-C(33)	121.4(4)
C(16)-C(17)	1.366(6)	C(36)-C(35)-C(34)	118.8(4)
C(17)-C(18)	1.382(5)	C(35)-C(36)-C(37)	121.3(5)
C(19)-O(1)	1.164(4)	C(32)-C(37)-C(36)	119.8(4)
C(19)-Fe(1)	1.713(4)	C(39)-C(38)-C(43)	118.5(3)
C(20)-P(2)	1.808(5)	C(39)-C(38)-P(4)	123.7(3)
C(21)-P(2)	1.786(5)	C(43)-C(38)-P(4)	117.6(3)
C(22)-P(2)	1.790(5)	C(38)-C(39)-C(40)	120.1(4)
C(23)-P(3)	1.812(4)	C(41)-C(40)-C(39)	120.7(4)
C(24)-P(3)	1.820(5)	C(40)-C(41)-C(42)	120.5(4)
C(25)-P(3)	1.813(4)	C(41)-C(42)-C(43)	119.4(4)
C(26)-C(27)	1.396(5)	C(42)-C(43)-C(38)	120.7(4)
C(26)-C(31)	1.399(5)	O(2)-C(44)-Fe(2)	179.5(4)
C(26)-P(4)	1.805(3)	C(1)-P(1)-C(7)	104.87(18)
C(27)-C(28)	1.401(5)	C(1)-P(1)-C(13)	105.16(16)
C(27)-S(2)	1.740(4)	C(7)-P(1)-C(13)	102.13(16)
C(28)-C(29)	1.348(6)	C(1)-P(1)-Fe(1)	109.25(13)
C(29)-C(30)	1.381(6)	C(7)-P(1)-Fe(1)	117.78(12)
C(30)-C(31)	1.376(5)	C(13)-P(1)-Fe(1)	116.37(12)
C(32)-C(37)	1.368(5)	C(21)-P(2)-C(22)	100.9(4)
C(32)-C(33)	1.367(5)	C(21)-P(2)-C(20)	99.7(3)
C(32)-P(4)	1.843(3)	C(22)-P(2)-C(20)	99.7(3)
C(33)-C(34)	1.374(6)	C(21)-P(2)-Fe(1)	121.01(19)
C(34)-C(35)	1.341(6)	C(22)-P(2)-Fe(1)	114.5(2)
C(35)-C(36)	1.337(7)	C(20)-P(2)-Fe(1)	117.55(16)
C(36)-C(37)	1.404(6)	C(23)-P(3)-C(25)	100.9(2)
C(38)-C(39)	1.376(5)	C(23)-P(3)-C(24)	100.2(2)
C(38)-C(43)	1.393(5)	C(25)-P(3)-C(24)	101.0(3)

C(38)-P(4)	1.845(3)	C(23)-P(3)-Fe(1)	113.46(17)
C(39)-C(40)	1.385(5)	C(25)-P(3)-Fe(1)	120.86(16)
C(40)-C(41)	1.361(6)	C(24)-P(3)-Fe(1)	117.33(17)
C(41)-C(42)	1.363(6)	C(26)-P(4)-C(32)	105.23(15)
C(42)-C(43)	1.391(5)	C(26)-P(4)-C(38)	104.10(16)
C(44)-O(2)	1.155(4)	C(32)-P(4)-C(38)	101.95(15)
C(44)-Fe(2)	1.723(4)	C(26)-P(4)-Fe(2)	108.32(12)
C(45)-P(5)	1.810(5)	C(32)-P(4)-Fe(2)	116.38(12)
C(46)-P(5)	1.820(5)	C(38)-P(4)-Fe(2)	119.40(11)
C(47)-P(5)	1.832(4)	C(45)-P(5)-C(46)	100.3(3)
C(48)-P(6)	1.806(4)	C(45)-P(5)-C(47)	99.5(2)
C(49)-P(6)	1.810(5)	C(46)-P(5)-C(47)	101.3(3)
C(50)-P(6)	1.821(5)	C(45)-P(5)-Fe(2)	118.48(16)
P(1)-Fe(1)	2.2185(11)	C(46)-P(5)-Fe(2)	118.40(19)
P(2)-Fe(1)	2.2117(11)	C(47)-P(5)-Fe(2)	115.61(18)
P(3)-Fe(1)	2.2188(12)	C(48)-P(6)-C(49)	102.5(3)
P(4)-Fe(2)	2.1744(10)	C(48)-P(6)-C(50)	99.6(3)
P(5)-Fe(2)	2.2347(11)	C(49)-P(6)-C(50)	100.6(3)
P(6)-Fe(2)	2.2162(11)	C(48)-P(6)-Fe(2)	118.12(17)
S(1)-Fe(1)	2.3121(11)	C(49)-P(6)-Fe(2)	120.36(18)
S(2)-Fe(2)	2.3177(11)	C(50)-P(6)-Fe(2)	112.41(17)
C(6)-C(1)-C(2)	120.0(3)	C(2)-S(1)-Fe(1)	105.38(13)
C(6)-C(1)-P(1)	124.6(3)	C(27)-S(2)-Fe(2)	104.90(12)
C(2)-C(1)-P(1)	115.4(3)	C(19)-Fe(1)-P(2)	91.60(12)
C(3)-C(2)-C(1)	117.2(4)	C(19)-Fe(1)-P(1)	97.14(13)
C(3)-C(2)-S(1)	120.3(3)	P(2)-Fe(1)-P(1)	101.74(4)
C(1)-C(2)-S(1)	122.5(3)	C(19)-Fe(1)-P(3)	93.32(13)
C(4)-C(3)-C(2)	122.1(4)	P(2)-Fe(1)-P(3)	155.93(5)
C(3)-C(4)-C(5)	120.6(4)	P(1)-Fe(1)-P(3)	101.00(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.4(4)	C(19)-Fe(1)-S(1)	175.52(13)
C(5)-C(6)-C(1)	120.7(4)	P(2)-Fe(1)-S(1)	87.39(4)
C(12)-C(7)-C(8)	116.5(4)	P(1)-Fe(1)-S(1)	87.35(4)
C(12)-C(7)-P(1)	123.0(3)	P(3)-Fe(1)-S(1)	85.88(5)
C(8)-C(7)-P(1)	120.1(3)	C(44)-Fe(2)-P(4)	91.87(13)
C(9)-C(8)-C(7)	122.1(4)	C(44)-Fe(2)-P(6)	88.47(13)
C(10)-C(9)-C(8)	120.7(5)	P(4)-Fe(2)-P(6)	153.03(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.5(5)	C(44)-Fe(2)-P(5)	95.89(13)
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(5)	P(4)-Fe(2)-P(5)	104.87(4)
C(7)-C(12)-C(11)	121.2(5)	P(6)-Fe(2)-P(5)	101.91(5)
C(14)-C(13)-C(18)	117.3(3)	C(44)-Fe(2)-S(2)	178.16(13)
C(14)-C(13)-P(1)	118.9(3)	P(4)-Fe(2)-S(2)	87.71(4)
C(18)-C(13)-P(1)	123.5(3)	P(6)-Fe(2)-S(2)	91.08(4)
C(15)-C(14)-C(13)	121.9(4)	P(5)-Fe(2)-S(2)	85.95(4)

## 7.2.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	49(2)	51(2)	52(2)	9(2)	15(2)	-3(2)
C(2)	49(2)	53(2)	60(2)	9(2)	16(2)	1(2)
C(3)	56(3)	80(3)	86(3)	12(3)	20(2)	-13(2)
C(4)	90(4)	93(4)	77(3)	23(3)	39(3)	-11(3)
C(5)	89(4)	104(4)	53(3)	12(3)	17(2)	-13(3)
C(6)	67(3)	74(3)	56(3)	3(2)	15(2)	-10(2)
C(7)	54(2)	51(2)	50(2)	2(2)	-4(2)	-4(2)
C(8)	57(2)	54(2)	69(3)	6(2)	-1(2)	-8(2)
C(9)	71(3)	53(3)	99(4)	9(3)	-6(3)	-10(2)
C(10)	121(5)	45(3)	101(4)	0(3)	-24(3)	-15(3)
C(11)	151(5)	73(4)	83(4)	-25(3)	12(4)	-8(4)
C(12)	117(4)	59(3)	75(3)	-6(2)	21(3)	-19(3)
C(13)	44(2)	50(2)	43(2)	4(2)	-2(2)	-8(2)
C(14)	47(2)	62(3)	60(2)	15(2)	0(2)	-3(2)

C(15)	42(2)	93(3)	76(3)	16(3)	12(2)	3(2)
C(16)	42(2)	85(3)	89(3)	12(3)	-1(2)	10(2)
C(17)	57(3)	80(3)	82(3)	26(3)	-8(2)	14(2)
C(18)	51(2)	68(3)	62(3)	16(2)	5(2)	-1(2)
C(19)	47(2)	57(2)	50(2)	6(2)	1(2)	5(2)
C(20)	101(4)	59(3)	156(5)	22(3)	34(4)	19(3)
C(21)	227(8)	229(8)	85(4)	38(5)	69(5)	171(7)
C(22)	75(4)	105(4)	249(8)	-25(5)	-60(4)	31(3)
C(23)	96(4)	75(3)	83(3)	-12(3)	-23(3)	-5(3)
C(24)	78(3)	99(4)	93(4)	-23(3)	4(3)	28(3)
C(25)	136(5)	52(3)	82(3)	4(2)	-29(3)	8(3)
C(26)	50(2)	42(2)	33(2)	6(2)	3(2)	-10(2)
C(27)	46(2)	47(2)	37(2)	9(2)	1(2)	-7(2)
C(28)	51(2)	70(3)	45(2)	8(2)	-5(2)	-13(2)
C(29)	64(3)	73(3)	50(2)	9(2)	-10(2)	-24(2)
C(30)	91(3)	51(2)	49(2)	-4(2)	-7(2)	-28(2)
C(31)	75(3)	49(2)	47(2)	-1(2)	2(2)	-2(2)
C(32)	43(2)	30(2)	53(2)	3(2)	3(2)	1(2)
C(33)	94(3)	57(3)	60(3)	12(2)	18(2)	24(2)
C(34)	127(4)	57(3)	64(3)	17(2)	12(3)	26(3)
C(35)	89(4)	56(3)	88(4)	19(3)	-15(3)	20(3)
C(36)	88(4)	87(4)	141(5)	37(4)	43(4)	38(3)
C(37)	98(4)	68(3)	94(4)	36(3)	44(3)	34(3)
C(38)	52(2)	35(2)	49(2)	5(2)	12(2)	5(2)
C(39)	75(3)	49(2)	49(2)	3(2)	15(2)	1(2)
C(40)	101(4)	64(3)	51(2)	10(2)	24(2)	10(3)
C(41)	99(4)	61(3)	71(3)	17(2)	47(3)	7(3)
C(42)	68(3)	54(3)	91(4)	13(2)	34(3)	-4(2)
C(43)	58(2)	54(2)	67(3)	0(2)	16(2)	-3(2)
C(44)	50(2)	58(2)	48(2)	-4(2)	1(2)	4(2)
C(45)	127(4)	70(3)	67(3)	18(3)	-4(3)	16(3)
C(46)	95(4)	78(4)	180(6)	49(4)	7(4)	-25(3)
C(47)	114(4)	59(3)	113(4)	-1(3)	-11(3)	34(3)
C(48)	114(4)	91(4)	91(4)	-46(3)	19(3)	-29(3)
C(49)	76(3)	171(6)	104(4)	-60(4)	31(3)	4(4)
C(50)	215(7)	116(5)	54(3)	-2(3)	25(4)	48(5)
P(1)	39(1)	47(1)	44(1)	7(1)	5(1)	-5(1)
P(2)	49(1)	61(1)	61(1)	7(1)	6(1)	12(1)
P(3)	64(1)	50(1)	58(1)	0(1)	-14(1)	5(1)
P(4)	41(1)	36(1)	41(1)	2(1)	7(1)	0(1)
P(5)	62(1)	40(1)	67(1)	5(1)	-6(1)	1(1)
P(6)	59(1)	59(1)	55(1)	-14(1)	8(1)	4(1)
S(1)	45(1)	80(1)	74(1)	17(1)	-3(1)	-18(1)
S(2)	39(1)	56(1)	69(1)	-7(1)	-1(1)	4(1)
O(1)	67(2)	100(2)	64(2)	22(2)	11(2)	-14(2)
O(2)	47(2)	110(2)	80(2)	-2(2)	-10(2)	-3(2)
Fe(1)	39(1)	48(1)	47(1)	7(1)	-1(1)	0(1)
Fe(2)	38(1)	38(1)	45(1)	-3(1)	1(1)	3(1)

## 7.2.5 H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(3)	6581	1302	1562	88
H(4)	7033	1275	2270	102
H(5)	8189	2332	2507	98
H(6)	8916	3363	2016	78
H(8)	9638	5846	796	72

H(9)	9864	7970	989	90
H(10)	9288	8852	1553	109
H(11)	8535	7558	1963	123
H(12)	8317	5387	1779	99
H(14)	10075	3838	602	68
H(15)	11264	2769	592	84
H(16)	11605	1170	1092	87
H(17)	10748	645	1596	89
H(18)	9573	1756	1622	72
H(20A)	7971	7094	397	125
H(20B)	7112	7347	183	125
H(20C)	7718	6556	-66	125
H(21A)	6506	6527	879	213
H(21B)	7349	6230	1108	213
H(21C)	6681	5172	1098	213
H(22A)	6353	4990	-164	177
H(22B)	5944	5802	181	177
H(22C)	6014	4287	227	177
H(23A)	7803	-118	-178	104
H(23B)	7527	1212	-387	104
H(23C)	7142	696	20	104
H(24A)	9055	1969	-378	108
H(24B)	9326	637	-168	108
H(24C)	9653	1945	36	108
H(25C)	9066	644	822	110
H(25B)	8854	-419	470	110
H(25A)	8206	70	761	110
H(28)	1405	7884	1249	67
H(29)	1340	5933	909	76
H(30)	2473	4728	844	77
H(31)	3688	5531	1112	69
H(33)	4197	6641	2349	84
H(34)	4904	5011	2704	99
H(35)	5960	4088	2422	95
H(36)	6250	4673	1752	124
H(37)	5540	6308	1373	101
H(39)	3940	7502	610	68
H(40)	4622	8027	23	85
H(41)	5808	9087	114	90
H(42)	6360	9597	792	84
H(43)	5687	9085	1387	71
H(45A)	4049	10602	800	106



H(45B)	3559	11898	781	106
H(45C)	3154	10584	892	106
H(46A)	4717	13049	1299	142
H(46B)	5204	11750	1320	142
H(46C)	5050	12484	1747	142
H(47A)	2686	12331	1534	116
H(47B)	3305	13376	1415	116
H(47C)	3297	12898	1893	116
H(48A)	3973	12237	3007	118
H(48B)	3836	12766	2534	118
H(48C)	4619	12018	2683	118
H(49A)	2377	11587	2436	139
H(49B)	2505	11061	2910	139
H(49C)	2253	10106	2530	139
H(50A)	3676	9964	3265	153
H(50B)	4441	9509	3059	153
H(50C)	3653	8713	2976	153
H(51)	7410(20)	3370(30)	54(12)	71(11)
H(52)	3766(18)	8530(30)	2223(10)	52(9)

## 7.3 Kristallographische Daten von 3b

### 7.3.1 Kristallographische Daten und Datensammlung

Diffraktometer	Oxford Excalibur	
Formel	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> FeN <sub>3</sub> S	
Molmasse	585.46 g/mol	
Temperatur	301(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P21	
Gitterkonstanten	a = 9.069(1) Å	alpha = 90°
	b = 16.880(3) Å	beta = 98.68(2)°
	c = 10.381(2) Å	gamma = 90°
Volumen	1571.0(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte	1.238 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.717 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	620	
Kristalldimension	0.50 x 0.50 x 0.10 mm	
Meßbereich Theta	4.13 to 26.37°	
Indexbereich	-11<=h<=11, -21<=k<=15, -12<=l<=12	
Zahl der Reflexe	10214	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4299	
Absorptionskorrektur	keine	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.041	
R-Werte für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1483	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1511	

### 7.3.2 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6698(6)	8513(3)	7584(4)	36(1)
C(2)	5801(6)	9179(3)	7617(4)	40(1)
C(3)	6436(7)	9938(4)	7645(6)	51(1)
C(4)	7919(9)	10038(4)	7587(7)	61(2)
C(5)	8831(7)	9370(5)	7545(6)	55(2)
C(6)	8239(6)	8630(4)	7527(5)	42(1)
C(7)	6347(6)	7026(4)	6165(5)	43(1)
C(8)	5895(9)	6249(4)	5962(7)	65(2)
C(9)	6221(11)	5827(6)	4915(9)	81(2)
C(10)	6936(10)	6174(7)	4014(9)	92(3)
C(11)	7376(10)	6924(7)	4174(9)	91(3)
C(12)	7096(8)	7365(5)	5259(6)	65(2)
C(13)	6852(6)	6991(4)	8901(5)	43(1)
C(14)	6334(9)	6255(4)	9191(7)	63(2)
C(15)	7071(11)	5790(5)	10181(9)	82(3)
C(16)	8336(11)	6068(8)	10924(8)	98(4)
C(17)	8806(9)	6821(9)	10720(9)	105(4)
C(18)	8102(7)	7277(6)	9707(6)	69(2)
C(19)	2761(6)	6755(4)	7556(5)	42(1)
C(20)	1548(9)	5361(5)	7438(8)	69(2)
C(21)	-19(13)	5535(10)	6980(30)	227(12)
C(22)	1760(20)	4972(8)	8785(15)	151(7)
C(23)	2260(20)	4827(9)	6562(18)	162(7)
C(24)	5039(7)	8313(6)	10725(5)	70(2)
C(25)	1945(8)	8465(5)	10172(6)	61(2)
C(26)	3204(12)	6966(5)	10634(7)	76(2)
C(27)	2237(16)	7012(6)	4485(8)	108(4)
C(28)	3823(10)	8406(7)	4452(7)	86(3)
C(29)	967(10)	8450(8)	5048(7)	100(4)
P(1)	5784(1)	7565(1)	7564(1)	32(1)
P(2)	2667(2)	7887(1)	5460(1)	45(1)
P(3)	3433(1)	7860(1)	9716(1)	41(1)
S(1)	3871(2)	9096(1)	7624(1)	42(1)
N(1)	2378(7)	6103(4)	7540(6)	64(2)
Fe(1)	3395(1)	7759(1)	7584(1)	34(1)

### 7.3.3 Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ )

C(1)-C(2)	1.392(8)	C(11)-C(12)-H(12)	120.0
C(1)-C(6)	1.422(8)	C(14)-C(13)-C(18)	117.1(6)
C(1)-P(1)	1.799(5)	C(14)-C(13)-P(1)	118.8(5)
C(2)-C(3)	1.403(8)	C(18)-C(13)-P(1)	124.0(5)
C(2)-S(1)	1.757(6)	C(13)-C(14)-C(15)	122.1(8)
C(3)-C(4)	1.365(11)	C(13)-C(14)-H(14)	119.0
C(3)-H(3)	0.9300	C(15)-C(14)-H(14)	119.0
C(4)-C(5)	1.403(11)	C(16)-C(15)-C(14)	119.8(9)
C(4)-H(4)	0.9300	C(16)-C(15)-H(15)	120.1
C(5)-C(6)	1.358(9)	C(14)-C(15)-H(15)	120.1
C(5)-H(5)	0.9300	C(15)-C(16)-C(17)	119.1(7)
C(6)-H(6)	0.9300	C(15)-C(16)-H(16)	120.4
C(7)-C(12)	1.367(9)	C(17)-C(16)-H(16)	120.4
C(7)-C(8)	1.382(9)	C(16)-C(17)-C(18)	121.1(10)
C(7)-P(1)	1.849(5)	C(16)-C(17)-H(17)	119.4
C(8)-C(9)	1.368(10)	C(18)-C(17)-H(17)	119.4
C(8)-H(8)	0.9300	C(17)-C(18)-C(13)	120.5(9)
C(9)-C(10)	1.350(14)	C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(9)-H(9)	0.9300	C(13)-C(18)-H(18)	119.8

C(10)-C(11)	1.331(15)	N(1)-C(19)-Fe(1)	178.8(6)
C(10)-H(10)	0.9300	N(1)-C(20)-C(21)	108.5(9)
C(11)-C(12)	1.404(10)	N(1)-C(20)-C(23)	107.3(8)
C(11)-H(11)	0.9300	C(21)-C(20)-C(23)	114.3(14)
C(12)-H(12)	0.9300	N(1)-C(20)-C(22)	108.1(7)
C(13)-C(14)	1.378(10)	C(21)-C(20)-C(22)	111.5(14)
C(13)-C(18)	1.389(9)	C(23)-C(20)-C(22)	107.0(12)
C(13)-P(1)	1.844(5)	C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
C(14)-C(15)	1.382(10)	C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
C(14)-H(14)	0.9300	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(15)-C(16)	1.364(15)	C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
C(15)-H(15)	0.9300	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(16)-C(17)	1.368(17)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(16)-H(16)	0.9300	C(20)-C(22)-H(22A)	109.5
C(17)-C(18)	1.380(11)	C(20)-C(22)-H(22B)	109.5
C(17)-H(17)	0.9300	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(18)-H(18)	0.9300	C(20)-C(22)-H(22C)	109.5
C(19)-N(1)	1.154(9)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(19)-Fe(1)	1.788(6)	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(20)-N(1)	1.457(9)	C(20)-C(23)-H(23C)	109.5
C(20)-C(21)	1.459(14)	C(20)-C(23)-H(23B)	109.5
C(20)-C(23)	1.494(17)	H(23C)-C(23)-H(23B)	109.5
C(20)-C(22)	1.530(15)	C(20)-C(23)-H(23A)	109.5
C(21)-H(21A)	0.9600	H(23C)-C(23)-H(23A)	109.5
C(21)-H(21B)	0.9600	H(23B)-C(23)-H(23A)	109.5
C(21)-H(21C)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24A)	109.5
C(22)-H(22A)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24B)	109.5
C(22)-H(22B)	0.9600	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(22)-H(22C)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24C)	109.5
C(23)-H(23C)	0.9600	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(23)-H(23B)	0.9600	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(23)-H(23A)	0.9600	P(3)-C(25)-H(25A)	109.5
C(24)-P(3)	1.829(6)	P(3)-C(25)-H(25B)	109.5
C(24)-H(24A)	0.9600	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(24)-H(24B)	0.9600	P(3)-C(25)-H(25C)	109.5
C(24)-H(24C)	0.9600	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(25)-P(3)	1.811(7)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(25)-H(25A)	0.9600	P(3)-C(26)-H(26A)	109.5
C(25)-H(25B)	0.9600	P(3)-C(26)-H(26B)	109.5
C(25)-H(25C)	0.9600	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(26)-P(3)	1.812(8)	P(3)-C(26)-H(26C)	109.5
C(26)-H(26A)	0.9600	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(26)-H(26B)	0.9600	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(26)-H(26C)	0.9600	P(2)-C(27)-H(27A)	109.5
C(27)-P(2)	1.800(9)	P(2)-C(27)-H(27B)	109.5
C(27)-H(27A)	0.9600	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(27)-H(27B)	0.9600	P(2)-C(27)-H(27C)	109.5
C(27)-H(27C)	0.9600	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(28)-P(2)	1.815(8)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(28)-H(28A)	0.9600	P(2)-C(28)-H(28A)	109.5
C(28)-H(28B)	0.9600	P(2)-C(28)-H(28B)	109.5
C(28)-H(28C)	0.9600	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(29)-P(2)	1.807(8)	P(2)-C(28)-H(28C)	109.5
C(29)-H(29C)	0.9600	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
C(29)-H(29B)	0.9600	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(29)-H(29A)	0.9600	P(2)-C(29)-H(29C)	109.5
P(1)-Fe(1)	2.1950(13)	P(2)-C(29)-H(29B)	109.5
P(2)-Fe(1)	2.2143(14)	H(29C)-C(29)-H(29B)	109.5
P(3)-Fe(1)	2.2150(13)	P(2)-C(29)-H(29A)	109.5
S(1)-Fe(1)	2.2972(16)	H(29C)-C(29)-H(29A)	109.5
Fe(1)-H(1)	1.43(2)	H(29B)-C(29)-H(29A)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	118.1(5)	C(1)-P(1)-C(13)	105.7(2)
C(2)-C(1)-P(1)	116.7(4)	C(1)-P(1)-C(7)	105.4(3)

C(6)-C(1)-P(1)	125.3(4)	C(13)-P(1)-C(7)	99.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.9(5)	C(1)-P(1)-Fe(1)	108.72(19)
C(1)-C(2)-S(1)	121.5(4)	C(13)-P(1)-Fe(1)	118.58(18)
C(3)-C(2)-S(1)	118.6(5)	C(7)-P(1)-Fe(1)	118.07(17)
C(4)-C(3)-C(2)	121.0(6)	C(27)-P(2)-C(29)	101.2(6)
C(4)-C(3)-H(3)	119.5	C(27)-P(2)-C(28)	99.6(6)
C(2)-C(3)-H(3)	119.5	C(29)-P(2)-C(28)	99.0(5)
C(3)-C(4)-C(5)	119.4(6)	C(27)-P(2)-Fe(1)	119.2(3)
C(3)-C(4)-H(4)	120.3	C(29)-P(2)-Fe(1)	113.7(3)
C(5)-C(4)-H(4)	120.3	C(28)-P(2)-Fe(1)	120.6(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.4(6)	C(25)-P(3)-C(26)	100.5(4)
C(6)-C(5)-H(5)	119.8	C(25)-P(3)-C(24)	100.0(4)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(26)-P(3)-C(24)	101.1(4)
C(5)-C(6)-C(1)	121.1(6)	C(25)-P(3)-Fe(1)	113.9(2)
C(5)-C(6)-H(6)	119.5	C(26)-P(3)-Fe(1)	118.4(3)
C(1)-C(6)-H(6)	119.5	C(24)-P(3)-Fe(1)	119.7(2)
C(12)-C(7)-C(8)	117.3(6)	C(2)-S(1)-Fe(1)	105.2(2)
C(12)-C(7)-P(1)	124.0(5)	C(19)-N(1)-C(20)	166.5(7)
C(8)-C(7)-P(1)	118.5(5)	C(19)-Fe(1)-P(1)	100.02(19)
C(9)-C(8)-C(7)	121.4(8)	C(19)-Fe(1)-P(2)	91.68(16)
C(9)-C(8)-H(8)	119.3	P(1)-Fe(1)-P(2)	98.72(5)
C(7)-C(8)-H(8)	119.3	C(19)-Fe(1)-P(3)	92.56(17)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(8)	P(1)-Fe(1)-P(3)	98.87(5)
C(10)-C(9)-H(9)	119.7	P(2)-Fe(1)-P(3)	160.89(6)
C(8)-C(9)-H(9)	119.7	C(19)-Fe(1)-S(1)	172.09(19)
C(11)-C(10)-C(9)	119.5(8)	P(1)-Fe(1)-S(1)	87.90(5)
C(11)-C(10)-H(10)	120.3	P(2)-Fe(1)-S(1)	87.12(6)
C(9)-C(10)-H(10)	120.3	P(3)-Fe(1)-S(1)	86.11(6)
C(10)-C(11)-C(12)	121.2(9)	C(19)-Fe(1)-H(1)	85(2)
C(10)-C(11)-H(11)	119.4	P(1)-Fe(1)-H(1)	164(2)
C(12)-C(11)-H(11)	119.4	P(2)-Fe(1)-H(1)	96(2)
C(7)-C(12)-C(11)	119.9(8)	P(3)-Fe(1)-H(1)	66(2)
C(7)-C(12)-H(12)	120.0	S(1)-Fe(1)-H(1)	87(2)

### 7.3.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	42(3)	32(3)	34(2)	-1(2)	8(2)	-5(2)
C(2)	57(3)	31(3)	32(2)	0(2)	9(2)	-6(2)
C(3)	56(4)	31(3)	64(3)	1(2)	8(3)	-3(2)
C(4)	76(5)	39(3)	67(4)	-1(3)	5(3)	-20(3)
C(5)	46(3)	61(4)	59(3)	4(3)	13(2)	-17(3)
C(6)	38(3)	39(3)	48(3)	-1(2)	7(2)	-2(2)
C(7)	38(2)	44(3)	47(3)	-12(2)	1(2)	5(2)
C(8)	85(5)	46(4)	64(4)	-17(3)	10(3)	-6(3)
C(9)	96(6)	62(5)	87(5)	-38(4)	18(5)	-4(5)
C(10)	76(5)	112(8)	89(6)	-63(6)	18(4)	1(5)
C(11)	82(5)	122(9)	78(5)	-35(5)	43(4)	-21(6)
C(12)	66(4)	75(5)	61(4)	-22(3)	35(3)	-11(3)
C(13)	40(3)	44(3)	46(3)	4(2)	13(2)	10(2)
C(14)	77(5)	48(4)	66(4)	16(3)	19(3)	11(3)
C(15)	100(7)	58(5)	94(6)	34(4)	30(5)	25(5)
C(16)	78(6)	145(10)	75(5)	60(6)	28(4)	52(6)
C(17)	49(4)	182(12)	82(5)	66(7)	6(3)	16(6)
C(18)	36(3)	106(6)	63(4)	29(4)	1(2)	0(3)
C(19)	41(3)	49(3)	36(2)	0(2)	5(2)	-5(2)
C(20)	72(5)	41(4)	94(5)	-5(3)	8(4)	-15(3)
C(21)	52(6)	110(12)	500(40)	12(17)	-23(12)	-13(7)
C(22)	203(17)	78(8)	163(13)	51(8)	-6(12)	-33(9)
C(23)	175(16)	112(11)	207(16)	-74(11)	57(13)	-55(11)
C(24)	46(3)	120(7)	43(3)	-15(4)	3(2)	-10(4)
C(25)	57(4)	80(5)	50(3)	-7(3)	21(3)	4(3)

C(26)	119(7)	64(5)	54(4)	13(3)	42(4)	7(5)
C(27)	177(11)	81(6)	50(4)	-11(4)	-30(5)	-11(7)
C(28)	83(5)	129(8)	48(3)	17(5)	14(3)	-13(6)
C(29)	77(5)	164(10)	54(4)	4(5)	-7(3)	58(6)
P(1)	32(1)	29(1)	35(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
P(2)	42(1)	57(1)	34(1)	2(1)	4(1)	6(1)
P(3)	39(1)	51(1)	34(1)	1(1)	10(1)	0(1)
S(1)	43(1)	35(1)	49(1)	-1(1)	11(1)	5(1)
N(1)	68(4)	49(4)	72(3)	1(3)	6(3)	-13(3)
Fe(1)	33(1)	37(1)	32(1)	0(1)	6(1)	0(1)

### 7.3.5 H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1980(30)	7950(40)	7960(50)	40
H(3)	5837	10380	7703	61
H(4)	8321	10544	7577	73
H(5)	9846	9434	7529	66
H(6)	8852	8193	7477	50
H(8)	5357	6007	6548	78
H(9)	5948	5297	4824	98
H(10)	7119	5891	3286	110
H(11)	7878	7161	3557	109
H(12)	7420	7887	5360	78
H(14)	5460	6064	8705	75
H(15)	6707	5291	10341	99
H(16)	8871	5749	11560	117
H(17)	9614	7029	11274	126
H(18)	8466	7778	9562	83
H(21A)	-389	5890	7578	273
H(21B)	-584	5052	6924	273
H(21C)	-115	5777	6134	273
H(22A)	1221	4481	8739	182
H(22B)	1387	5319	9395	182
H(22C)	2800	4873	9065	182
H(23C)	3275	4730	6936	194
H(23B)	2229	5074	5725	194
H(23A)	1724	4334	6460	194
H(24A)	4924	8271	11627	84
H(24B)	5103	8861	10494	84
H(24C)	5934	8044	10584	84
H(25A)	2112	9009	9967	73
H(25B)	1928	8414	11091	73
H(25C)	1008	8293	9701	73
H(26A)	3018	7106	11491	91
H(26B)	4095	6653	10699	91
H(26C)	2376	6667	10197	91
H(27A)	3144	6737	4397	129
H(27B)	1735	7160	3638	129
H(27C)	1603	6671	4899	129
H(28A)	3256	8507	3611	103
H(28B)	4675	8086	4355	103
H(28C)	4151	8899	4858	103
H(29C)	1062	8947	5502	120
H(29B)	147	8158	5296	120
H(29A)	789	8545	4125	120

## 7.4 Kristallographische Daten von 9

### 7.4.1 Kristallographische Daten und Datensammlung

Diffraktometer	Siemens R3m/V	
Formel	C27 H41 Co P4 S	
Molmasse	580.47 g/mol	
Temperatur	298(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 9.2215(8) Å b = 10.9522(10) Å c = 15.3215(14) Å	alpha = 104.68(2)° beta = 90.50(2)° gamma = 103.61(2)°
Volumen	1451.0(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte	1.329 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.898 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	612	
Kristalldimension	0.45 x 0.35 x 0.15 mm	
Meßbereich Theta	1.98 to 28.24°	
Indexbereich	-12<=h<=12, -14<=k<=14, -20<=l<=20	
Zahl der Reflexe	19537	
Zahl der unabhängigen Reflexe	7148	
Absorptionskorrektur	Psi-Scan	
Max. und min. Transmission	0.977 und 0.731	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.027	
R-Werte für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0762	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0797	

### 7.4.2 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	8713(1)	8390(1)	2317(1)	25(1)
S(1)	11014(1)	8757(1)	3022(1)	36(1)
P(1)	9932(1)	7875(1)	1092(1)	42(1)
P(2)	8932(1)	10494(1)	3003(1)	34(1)
P(3)	6574(1)	8100(1)	1609(1)	36(1)
P(4)	7997(1)	6875(1)	3016(1)	25(1)
C(1)	10827(2)	6533(2)	1019(1)	53(1)
C(2)	9141(3)	7353(3)	-96(1)	87(1)
C(3)	11553(3)	9143(2)	952(2)	73(1)
C(4)	9718(2)	11130(2)	4176(1)	51(1)
C(5)	10212(3)	11610(2)	2486(2)	84(1)
C(6)	7376(3)	11299(2)	3154(2)	63(1)
C(7)	6429(2)	9191(2)	896(1)	54(1)
C(8)	4965(2)	8237(2)	2283(2)	59(1)
C(9)	5745(3)	6526(2)	801(1)	60(1)
C(11)	6781(2)	5250(1)	2473(1)	33(1)
C(12)	7355(2)	4331(2)	1869(1)	45(1)
C(13)	6439(3)	3128(2)	1424(1)	62(1)
C(14)	4952(3)	2831(2)	1566(1)	69(1)
C(15)	4356(2)	3725(2)	2143(1)	63(1)
C(16)	5265(2)	4933(2)	2601(1)	44(1)
C(21)	7081(2)	7210(1)	4098(1)	28(1)
C(22)	6796(2)	6339(2)	4634(1)	36(1)
C(23)	6224(2)	6664(2)	5470(1)	41(1)
C(24)	5922(2)	7864(2)	5786(1)	43(1)
C(25)	6160(2)	8728(2)	5256(1)	42(1)

C(26)	6745(2)	8402(2)	4421(1)	34(1)
C(31)	9662(2)	6465(1)	3398(1)	30(1)
C(32)	9694(2)	5361(2)	3689(1)	38(1)
C(33)	11004(2)	5233(2)	4058(1)	45(1)
C(34)	12298(2)	6216(2)	4153(1)	44(1)
C(35)	12295(2)	7296(2)	3850(1)	37(1)
C(36)	10985(2)	7426(1)	3452(1)	29(1)

### 7.4.3 Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

Co(1)-P(3)	2.1598(5)	C(3)-P(1)-C(2)	97.15(14)
Co(1)-P(4)	2.1751(4)	C(1)-P(1)-Co(1)	115.81(6)
Co(1)-P(1)	2.2146(5)	C(3)-P(1)-Co(1)	115.97(8)
Co(1)-P(2)	2.2379(5)	C(2)-P(1)-Co(1)	126.69(9)
Co(1)-S(1)	2.2726(4)	C(5)-P(2)-C(4)	99.45(12)
S(1)-C(36)	1.7408(15)	C(5)-P(2)-C(6)	99.24(13)
P(1)-C(1)	1.8290(19)	C(4)-P(2)-C(6)	95.92(10)
P(1)-C(3)	1.841(2)	C(5)-P(2)-Co(1)	113.82(7)
P(1)-C(2)	1.850(2)	C(4)-P(2)-Co(1)	118.70(7)
P(2)-C(5)	1.828(2)	C(6)-P(2)-Co(1)	125.06(8)
P(2)-C(4)	1.8294(18)	C(8)-P(3)-C(9)	98.39(11)
P(2)-C(6)	1.840(2)	C(8)-P(3)-C(7)	100.50(10)
P(3)-C(8)	1.828(2)	C(9)-P(3)-C(7)	99.51(9)
P(3)-C(9)	1.835(2)	C(8)-P(3)-Co(1)	117.88(7)
P(3)-C(7)	1.8371(18)	C(9)-P(3)-Co(1)	119.26(8)
P(4)-C(31)	1.8292(14)	C(7)-P(3)-Co(1)	117.54(7)
P(4)-C(11)	1.8465(15)	C(31)-P(4)-C(11)	101.92(7)
P(4)-C(21)	1.8591(14)	C(31)-P(4)-C(21)	100.14(6)
C(11)-C(16)	1.387(2)	C(11)-P(4)-C(21)	98.50(6)
C(11)-C(12)	1.392(2)	C(31)-P(4)-Co(1)	108.20(5)
C(12)-C(13)	1.387(3)	C(11)-P(4)-Co(1)	123.65(5)
C(13)-C(14)	1.365(4)	C(21)-P(4)-Co(1)	120.74(5)
C(14)-C(15)	1.366(4)	C(16)-C(11)-C(12)	117.87(15)
C(15)-C(16)	1.393(3)	C(16)-C(11)-P(4)	121.87(13)
C(21)-C(26)	1.382(2)	C(12)-C(11)-P(4)	120.12(12)
C(21)-C(22)	1.391(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.73(19)
C(22)-C(23)	1.384(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.5(2)
C(23)-C(24)	1.375(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.94(18)
C(24)-C(25)	1.379(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(2)
C(25)-C(26)	1.388(2)	C(11)-C(16)-C(15)	120.75(19)
C(31)-C(32)	1.397(2)	C(26)-C(21)-C(22)	117.75(13)
C(31)-C(36)	1.397(2)	C(26)-C(21)-P(4)	119.38(11)
C(32)-C(33)	1.381(2)	C(22)-C(21)-P(4)	122.74(11)
C(33)-C(34)	1.385(3)	C(23)-C(22)-C(21)	121.12(15)
C(34)-C(35)	1.376(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.25(15)
C(35)-C(36)	1.402(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.50(15)
P(3)-Co(1)-P(4)	96.219(16)	C(24)-C(25)-C(26)	120.03(15)
P(3)-Co(1)-P(1)	96.070(19)	C(21)-C(26)-C(25)	121.31(14)
P(4)-Co(1)-P(1)	116.185(17)	C(32)-C(31)-C(36)	119.42(13)
P(3)-Co(1)-P(2)	95.282(17)	C(32)-C(31)-P(4)	126.31(12)
P(4)-Co(1)-P(2)	121.925(17)	C(36)-C(31)-P(4)	114.09(10)
P(1)-Co(1)-P(2)	118.808(18)	C(33)-C(32)-C(31)	120.75(15)
P(3)-Co(1)-S(1)	177.307(16)	C(32)-C(33)-C(34)	119.75(15)
P(4)-Co(1)-S(1)	86.433(15)	C(35)-C(34)-C(33)	120.25(15)
P(1)-Co(1)-S(1)	82.304(19)	C(34)-C(35)-C(36)	120.71(15)
P(2)-Co(1)-S(1)	83.674(16)	C(31)-C(36)-C(35)	118.99(13)
C(36)-S(1)-Co(1)	106.41(5)	C(31)-C(36)-S(1)	120.65(11)
C(1)-P(1)-C(3)	99.82(10)	C(35)-C(36)-S(1)	120.36(12)
C(1)-P(1)-C(2)	96.48(11)		

#### 7.4.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co(1)	26(1)	26(1)	25(1)	9(1)	2(1)	5(1)
S(1)	27(1)	31(1)	49(1)	15(1)	-2(1)	2(1)
P(1)	51(1)	50(1)	34(1)	17(1)	16(1)	21(1)
P(2)	39(1)	28(1)	35(1)	9(1)	6(1)	7(1)
P(3)	34(1)	43(1)	32(1)	15(1)	-4(1)	5(1)
P(4)	25(1)	25(1)	25(1)	8(1)	1(1)	4(1)
C(1)	62(1)	49(1)	50(1)	9(1)	18(1)	24(1)
C(2)	108(2)	136(3)	33(1)	20(1)	17(1)	64(2)
C(3)	84(2)	65(1)	86(2)	41(1)	57(1)	24(1)
C(4)	53(1)	47(1)	43(1)	-5(1)	-2(1)	11(1)
C(5)	128(2)	36(1)	76(2)	13(1)	52(2)	-5(1)
C(6)	75(1)	53(1)	67(1)	7(1)	-3(1)	38(1)
C(7)	65(1)	59(1)	46(1)	24(1)	-6(1)	19(1)
C(8)	32(1)	87(2)	62(1)	29(1)	3(1)	13(1)
C(9)	66(1)	56(1)	45(1)	14(1)	-20(1)	-8(1)
C(11)	38(1)	30(1)	27(1)	11(1)	-3(1)	-1(1)
C(12)	56(1)	36(1)	38(1)	7(1)	2(1)	7(1)
C(13)	95(2)	36(1)	41(1)	1(1)	-6(1)	3(1)
C(14)	97(2)	45(1)	42(1)	8(1)	-18(1)	-24(1)
C(15)	54(1)	68(1)	48(1)	21(1)	-11(1)	-25(1)
C(16)	40(1)	48(1)	36(1)	13(1)	-2(1)	-6(1)
C(21)	25(1)	32(1)	26(1)	8(1)	0(1)	4(1)
C(22)	42(1)	36(1)	34(1)	13(1)	7(1)	11(1)
C(23)	43(1)	52(1)	34(1)	21(1)	9(1)	13(1)
C(24)	39(1)	61(1)	30(1)	10(1)	8(1)	16(1)
C(25)	43(1)	43(1)	40(1)	4(1)	6(1)	17(1)
C(26)	35(1)	34(1)	36(1)	11(1)	4(1)	9(1)
C(31)	31(1)	31(1)	28(1)	10(1)	3(1)	9(1)
C(32)	40(1)	36(1)	43(1)	17(1)	4(1)	11(1)
C(33)	52(1)	46(1)	49(1)	22(1)	3(1)	22(1)
C(34)	40(1)	56(1)	43(1)	15(1)	0(1)	24(1)
C(35)	30(1)	44(1)	39(1)	9(1)	1(1)	10(1)
C(36)	30(1)	31(1)	27(1)	6(1)	3(1)	10(1)

#### 7.4.5 H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	11525	6527	557	79
H(1B)	10079	5723	871	79
H(1C)	11348	6644	1590	79
H(2A)	9927	7249	-494	131
H(2B)	8681	8001	-214	131
H(2C)	8406	6540	-195	131
H(3A)	12121	9546	1523	110
H(3B)	11211	9788	742	110
H(3C)	12172	8757	520	110
H(4A)	10710	11004	4215	77
H(4B)	9100	10676	4552	77
H(4C)	9757	12042	4377	77
H(5A)	10281	12492	2825	126
H(5B)	9844	11490	1874	126
H(5C)	11185	11435	2488	126
H(6A)	6697	10941	3549	94
H(6B)	6858	11159	2578	94
H(6C)	7762	12216	3416	94
H(7A)	5428	8967	623	81
H(7B)	7118	9101	431	81



H(7C)	6666	10075	1261	81
H(8A)	4092	8093	1888	88
H(8B)	5154	9092	2689	88
H(8C)	4806	7599	2624	88
H(9A)	5599	5848	1108	90
H(9B)	6404	6361	327	90
H(9C)	4799	6545	546	90
H(12A)	8364	4525	1762	54
H(13A)	6840	2520	1027	74
H(14A)	4346	2020	1270	83
H(15A)	3340	3527	2231	75
H(16A)	4851	5533	2996	53
H(22A)	6994	5524	4426	44
H(23A)	6044	6070	5818	49
H(24A)	5560	8091	6354	52
H(25A)	5927	9530	5457	51
H(26A)	6915	8997	4072	41
H(32A)	8823	4704	3632	46
H(33A)	11016	4490	4243	54
H(34A)	13172	6146	4422	53
H(35A)	13173	7947	3910	45

## 7.5 Kristallographische Daten von 10

### 7.5.1 Kristallographische Daten und Datensammlung

Diffraktometer	Oxford Excalibur	
Formel	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> Co O P <sub>3</sub> S	
Molmasse	532.41 g/mol	
Temperatur	300(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten	a = 18.641(4) Å	alpha = 90°
	b = 15.281(3) Å	beta = 97.43(2)°
	c = 9.606(2) Å	gamma = 90°
Volumen	2713.3(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte	1.303 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.901 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1112	
Kristalldimension	0.50 x 0.30 x 0.20 mm	
Meßbereich Theta	4.15 to 26.37°	
Indexbereich	-23<=h<=19, -18<=k<=19, -11<=l<=12	
Zahl der Reflexe	15982	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5518	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Max. und min. Transmission	0.8194 und 0.6589	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.049	
R-Werte für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0499, wR2 = 0.1303	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0671, wR2 = 0.1433	

### 7.5.2 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1587(2)	4044(2)	6041(3)	33(1)
C(2)	1976(2)	3677(2)	7246(3)	39(1)
C(3)	1661(2)	2989(2)	7908(4)	57(1)

C(4)	1000(2)	2674(3)	7351(4)	64(1)
C(5)	621(2)	3033(2)	6169(4)	60(1)
C(6)	916(2)	3717(2)	5530(3)	45(1)
C(7)	1715(2)	4910(2)	3463(3)	40(1)
C(8)	2159(2)	4502(3)	2604(3)	62(1)
C(9)	1923(3)	4398(4)	1181(4)	90(2)
C(10)	1273(3)	4707(3)	620(4)	87(2)
C(11)	824(3)	5116(3)	1453(4)	75(1)
C(12)	1053(2)	5212(2)	2873(3)	53(1)
C(13)	1521(2)	5910(2)	5859(3)	33(1)
C(14)	1687(2)	6732(2)	5397(3)	47(1)
C(15)	1384(2)	7467(2)	5900(4)	59(1)
C(16)	909(2)	7394(2)	6878(4)	59(1)
C(17)	734(2)	6587(2)	7325(4)	56(1)
C(18)	1033(2)	5846(2)	6825(3)	43(1)
C(19)	3435(2)	5582(3)	4912(4)	65(1)
C(20)	3765(3)	6995(3)	7237(7)	120(2)
C(21)	2788(2)	6285(3)	8889(5)	81(1)
C(22)	4205(3)	5649(5)	9133(7)	159(4)
C(23)	4348(3)	3938(3)	4223(6)	93(2)
C(24)	4570(2)	3583(3)	7107(6)	92(2)
C(25)	3408(3)	2808(3)	5378(6)	98(2)
S(1)	2831(1)	4077(1)	7904(1)	50(1)
P(1)	2028(1)	4968(1)	5336(1)	31(1)
P(2)	3466(1)	5934(1)	7814(1)	61(1)
P(3)	3846(1)	3859(1)	5731(1)	54(1)
O(1)	3629(2)	6008(2)	4037(4)	111(1)
Co(1)	3158(1)	4952(1)	6191(1)	38(1)

### 7.5.3 Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

C(1)-C(6)	1.377(4)	C(9)-C(10)-C(11)	120.6(4)
C(1)-C(2)	1.402(4)	C(9)-C(10)-H(10)	119.7
C(1)-P(1)	1.808(3)	C(11)-C(10)-H(10)	119.7
C(2)-C(3)	1.395(4)	C(10)-C(11)-C(12)	119.1(4)
C(2)-S(1)	1.748(3)	C(10)-C(11)-H(11)	120.5
C(3)-C(4)	1.367(5)	C(12)-C(11)-H(11)	120.5
C(3)-H(3)	0.9300	C(7)-C(12)-C(11)	121.3(4)
C(4)-C(5)	1.372(5)	C(7)-C(12)-H(12)	119.3
C(4)-H(4)	0.9300	C(11)-C(12)-H(12)	119.3
C(5)-C(6)	1.363(4)	C(14)-C(13)-C(18)	118.3(3)
C(5)-H(5)	0.9300	C(14)-C(13)-P(1)	118.9(2)
C(6)-H(6)	0.9300	C(18)-C(13)-P(1)	122.4(2)
C(7)-C(12)	1.369(5)	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(3)
C(7)-C(8)	1.391(5)	C(15)-C(14)-H(14)	119.6
C(7)-P(1)	1.820(3)	C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(8)-C(9)	1.390(5)	C(14)-C(15)-C(16)	120.3(3)
C(8)-H(8)	0.9300	C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(9)-C(10)	1.347(7)	C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(9)-H(9)	0.9300	C(17)-C(16)-C(15)	119.4(3)
C(10)-C(11)	1.381(7)	C(17)-C(16)-H(16)	120.3
C(10)-H(10)	0.9300	C(15)-C(16)-H(16)	120.3
C(11)-C(12)	1.383(5)	C(16)-C(17)-C(18)	120.7(3)
C(11)-H(11)	0.9300	C(16)-C(17)-H(17)	119.6
C(12)-H(12)	0.9300	C(18)-C(17)-H(17)	119.6
C(13)-C(14)	1.381(4)	C(17)-C(18)-C(13)	120.5(3)
C(13)-C(18)	1.384(4)	C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(13)-P(1)	1.828(3)	C(13)-C(18)-H(18)	119.8
C(14)-C(15)	1.373(5)	O(1)-C(19)-Co(1)	179.5(4)
C(14)-H(14)	0.9300	P(2)-C(20)-H(20A)	109.5
C(15)-C(16)	1.376(5)	P(2)-C(20)-H(20B)	109.5
C(15)-H(15)	0.9300	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5

C(16)-C(17)	1.359(5)	P(2)-C(20)-H(20C)	109.5
C(16)-H(16)	0.9300	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(17)-C(18)	1.376(4)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(17)-H(17)	0.9300	P(2)-C(21)-H(21A)	109.5
C(18)-H(18)	0.9300	P(2)-C(21)-H(21B)	109.5
C(19)-O(1)	1.156(4)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(19)-Co(1)	1.693(4)	P(2)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-P(2)	1.824(5)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-H(20A)	0.9600	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-H(20B)	0.9600	P(2)-C(22)-H(22A)	109.5
C(20)-H(20C)	0.9600	P(2)-C(22)-H(22B)	109.5
C(21)-P(2)	1.814(4)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(21)-H(21A)	0.9600	P(2)-C(22)-H(22C)	109.5
C(21)-H(21B)	0.9600	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(21)-H(21C)	0.9600	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(22)-P(2)	1.801(5)	P(3)-C(23)-H(23A)	109.5
C(22)-H(22A)	0.9600	P(3)-C(23)-H(23B)	109.5
C(22)-H(22B)	0.9600	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(22)-H(22C)	0.9600	P(3)-C(23)-H(23C)	109.5
C(23)-P(3)	1.828(4)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(23)-H(23A)	0.9600	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(23)-H(23B)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24A)	109.5
C(23)-H(23C)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24B)	109.5
C(24)-P(3)	1.813(5)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(24)-H(24A)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24C)	109.5
C(24)-H(24B)	0.9600	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(24)-H(24C)	0.9600	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(25)-P(3)	1.814(4)	P(3)-C(25)-H(25A)	109.5
C(25)-H(25A)	0.9600	P(3)-C(25)-H(25B)	109.5
C(25)-H(25B)	0.9600	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(25)-H(25C)	0.9600	P(3)-C(25)-H(25C)	109.5
S(1)-Co(1)	2.2651(10)	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
P(1)-Co(1)	2.1611(9)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
P(2)-Co(1)	2.1861(10)	C(2)-S(1)-Co(1)	105.23(10)
P(3)-Co(1)	2.1848(10)	C(1)-P(1)-C(7)	103.26(13)
C(6)-C(1)-C(2)	119.8(3)	C(1)-P(1)-C(13)	103.66(13)
C(6)-C(1)-P(1)	125.9(2)	C(7)-P(1)-C(13)	101.47(13)
C(2)-C(1)-P(1)	114.2(2)	C(1)-P(1)-Co(1)	108.50(9)
C(3)-C(2)-C(1)	118.4(3)	C(7)-P(1)-Co(1)	123.17(11)
C(3)-C(2)-S(1)	121.1(2)	C(13)-P(1)-Co(1)	114.68(9)
C(1)-C(2)-S(1)	120.6(2)	C(22)-P(2)-C(21)	101.3(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(3)	C(22)-P(2)-C(20)	101.1(4)
C(4)-C(3)-H(3)	120.1	C(21)-P(2)-C(20)	100.0(2)
C(2)-C(3)-H(3)	120.1	C(22)-P(2)-Co(1)	116.27(19)
C(3)-C(4)-C(5)	121.6(3)	C(21)-P(2)-Co(1)	118.08(15)
C(3)-C(4)-H(4)	119.2	C(20)-P(2)-Co(1)	117.1(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.2	C(24)-P(3)-C(25)	101.9(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.1(3)	C(24)-P(3)-C(23)	100.6(2)
C(6)-C(5)-H(5)	120.5	C(25)-P(3)-C(23)	100.0(2)
C(4)-C(5)-H(5)	120.5	C(24)-P(3)-Co(1)	115.56(17)
C(5)-C(6)-C(1)	121.3(3)	C(25)-P(3)-Co(1)	116.93(16)
C(5)-C(6)-H(6)	119.4	C(23)-P(3)-Co(1)	118.96(18)
C(1)-C(6)-H(6)	119.4	C(19)-Co(1)-P(1)	95.29(14)
C(12)-C(7)-C(8)	118.6(3)	C(19)-Co(1)-P(3)	92.63(14)
C(12)-C(7)-P(1)	123.3(2)	P(1)-Co(1)-P(3)	120.03(4)
C(8)-C(7)-P(1)	118.0(3)	C(19)-Co(1)-P(2)	92.89(15)
C(9)-C(8)-C(7)	119.8(4)	P(1)-Co(1)-P(2)	114.63(4)
C(9)-C(8)-H(8)	120.1	P(3)-Co(1)-P(2)	124.19(4)
C(7)-C(8)-H(8)	120.1	C(19)-Co(1)-S(1)	177.59(14)
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(4)	P(1)-Co(1)-S(1)	86.65(3)
C(10)-C(9)-H(9)	119.7	P(3)-Co(1)-S(1)	85.16(4)
C(8)-C(9)-H(9)	119.7	P(2)-Co(1)-S(1)	87.58(4)

### 7.5.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	33(1)	35(1)	33(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
C(2)	37(2)	42(2)	38(2)	0(1)	8(1)	2(1)
C(3)	52(2)	64(2)	53(2)	20(2)	5(2)	-2(2)
C(4)	61(2)	66(2)	68(2)	20(2)	13(2)	-20(2)
C(5)	52(2)	67(2)	62(2)	8(2)	7(2)	-24(2)
C(6)	39(2)	53(2)	41(2)	1(1)	4(1)	-7(1)
C(7)	47(2)	43(2)	32(1)	2(1)	8(1)	-8(1)
C(8)	72(3)	74(3)	42(2)	-7(2)	20(2)	1(2)
C(9)	121(4)	109(4)	42(2)	-12(2)	26(2)	-1(3)
C(10)	131(5)	101(3)	29(2)	1(2)	5(2)	-7(3)
C(11)	95(3)	71(3)	49(2)	7(2)	-24(2)	-2(2)
C(12)	59(2)	51(2)	46(2)	-2(2)	-3(2)	-4(2)
C(13)	32(1)	36(1)	31(1)	-3(1)	3(1)	3(1)
C(14)	51(2)	42(2)	51(2)	3(1)	14(1)	2(1)
C(15)	64(2)	38(2)	74(2)	0(2)	7(2)	6(2)
C(16)	57(2)	50(2)	70(2)	-11(2)	10(2)	17(2)
C(17)	53(2)	60(2)	58(2)	-7(2)	14(2)	10(2)
C(18)	40(2)	46(2)	45(2)	-3(1)	12(1)	3(1)
C(19)	52(2)	58(2)	86(3)	11(2)	16(2)	-6(2)
C(20)	115(4)	73(3)	181(6)	-54(4)	49(4)	-47(3)
C(21)	76(3)	91(3)	77(3)	-43(2)	11(2)	1(2)
C(22)	113(5)	177(6)	161(6)	-107(5)	-89(4)	66(5)
C(23)	72(3)	99(4)	118(4)	-33(3)	46(3)	6(2)
C(24)	49(2)	90(3)	132(4)	4(3)	-2(2)	25(2)
C(25)	87(3)	55(2)	157(5)	-40(3)	30(3)	-9(2)
S(1)	39(1)	63(1)	45(1)	9(1)	-2(1)	-2(1)
P(1)	30(1)	34(1)	31(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
P(2)	38(1)	60(1)	83(1)	-29(1)	-4(1)	0(1)
P(3)	37(1)	47(1)	81(1)	-14(1)	14(1)	3(1)
O(1)	103(3)	109(3)	128(3)	50(2)	42(2)	-18(2)
Co(1)	29(1)	37(1)	48(1)	-4(1)	7(1)	-1(1)

### 7.5.5 H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1902	2746	8725	68
H(4)	801	2204	7785	77
H(5)	170	2814	5808	72
H(6)	659	3967	4735	54
H(8)	2614	4299	2980	74
H(9)	2216	4114	611	108
H(10)	1125	4644	-337	105
H(11)	373	5325	1065	89
H(12)	752	5487	3438	63
H(14)	2009	6789	4738	57
H(15)	1500	8016	5578	70
H(16)	710	7892	7231	71
H(17)	408	6535	7976	67
H(18)	907	5299	7139	52
H(20A)	3951	7338	8041	144
H(20B)	3364	7295	6718	144
H(20C)	4138	6912	6648	144
H(21A)	2412	6598	8319	98
H(21B)	3008	6660	9625	98
H(21C)	2585	5782	9293	98
H(22A)	4256	6088	9854	191
H(22B)	4644	5615	8712	191

H(22C)	4110	5093	9536	191
H(23A)	4573	3386	4080	112
H(23B)	4713	4382	4396	112
H(23C)	4022	4088	3400	112
H(24A)	4928	4039	7188	110
H(24B)	4789	3042	6881	110
H(24C)	4378	3523	7982	110
H(25A)	3768	2363	5346	118
H(25B)	3104	2831	4492	118
H(25C)	3119	2675	6108	118

## 7.6 Kristallographische Daten von 13

### 7.6.1 Kristallographische Daten und Datensammlung

Diffraktometer	Oxford Excalibur	
Formel	C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> CoP <sub>3</sub> S	
Molmasse	519.43 g/mol	
Temperatur	301(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten	a = 10.8340(10) Å	alpha = 90°
	b = 15.439(2) Å	beta = 90.05(1)°
	c = 16.219(2) Å	gamma = 90°
Volumen	2712.9(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte	1.272 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.897 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1092	
Kristalldimension	0.50 x 0.40 x 0.20 mm	
Meßbereich Theta	4.10 to 26.37°	
Indexbereich	-11<=h<=13, -19<=k<=19, -19<=l<=20	
Zahl der Reflexe	16374	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5536	
Absorptionskorrektur	keine	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.070	
R-Werte für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1404	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0662, wR2 = 0.1500	

### 7.6.2 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4834(3)	1793(2)	8594(2)	37(1)
C(2)	3895(3)	1278(2)	8275(2)	41(1)
C(3)	4189(4)	700(3)	7638(2)	62(1)
C(4)	5365(4)	649(3)	7336(2)	63(1)
C(5)	6294(3)	1173(2)	7643(2)	58(1)
C(6)	6013(3)	1740(2)	8267(2)	50(1)
C(7)	5516(3)	2412(2)	10201(2)	40(1)
C(8)	6090(4)	1623(3)	10323(2)	59(1)
C(9)	6871(4)	1492(3)	10985(3)	77(1)
C(10)	7088(4)	2141(4)	11531(2)	79(1)
C(11)	6536(4)	2932(3)	11430(2)	69(1)
C(12)	5759(3)	3074(3)	10767(2)	51(1)
C(13)	4822(3)	3584(2)	8902(2)	38(1)
C(14)	5989(3)	3946(2)	8959(2)	49(1)
C(15)	6281(4)	4688(2)	8531(2)	59(1)

C(16)	5428(4)	5070(2)	8025(2)	61(1)
C(17)	4268(4)	4715(3)	7954(3)	64(1)
C(18)	3969(3)	3977(2)	8392(2)	51(1)
C(19)	2456(3)	3498(2)	10301(2)	58(1)
C(20)	3020(11)	456(4)	10606(5)	197(5)
C(21)	857(7)	1236(10)	11107(7)	326(10)
C(22)	3077(7)	1810(4)	11678(3)	125(2)
C(23)	-557(5)	1804(4)	9048(5)	127(3)
C(24)	-543(5)	3180(5)	10155(4)	114(2)
C(25)	280(5)	3441(5)	8550(4)	130(3)
P(1)	4379(1)	2553(1)	9382(1)	33(1)
P(2)	2343(1)	1497(1)	10722(1)	61(1)
P(3)	432(1)	2671(1)	9392(1)	58(1)
S(1)	2376(1)	1373(1)	8632(1)	51(1)
Co(1)	2404(1)	2396(1)	9632(1)	35(1)

### 7.6.3 Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

C(1)-C(6)	1.386(4)	C(11)-C(10)-H(10)	119.9
C(1)-C(2)	1.390(4)	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(4)
C(1)-P(1)	1.805(3)	C(10)-C(11)-H(11)	120.0
C(2)-C(3)	1.402(5)	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(2)-S(1)	1.752(3)	C(11)-C(12)-C(7)	120.6(4)
C(3)-C(4)	1.368(5)	C(11)-C(12)-H(12)	119.7
C(3)-H(3)	0.9300	C(7)-C(12)-H(12)	119.7
C(4)-C(5)	1.384(5)	C(18)-C(13)-C(14)	118.3(3)
C(4)-H(4)	0.9300	C(18)-C(13)-P(1)	117.4(2)
C(5)-C(6)	1.372(5)	C(14)-C(13)-P(1)	124.0(2)
C(5)-H(5)	0.9300	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(3)
C(6)-H(6)	0.9300	C(15)-C(14)-H(14)	119.6
C(7)-C(8)	1.382(5)	C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(7)-C(12)	1.398(5)	C(16)-C(15)-C(14)	120.4(3)
C(7)-P(1)	1.824(3)	C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(8)-C(9)	1.381(5)	C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(8)-H(8)	0.9300	C(15)-C(16)-C(17)	119.6(3)
C(9)-C(10)	1.358(7)	C(15)-C(16)-H(16)	120.2
C(9)-H(9)	0.9300	C(17)-C(16)-H(16)	120.2
C(10)-C(11)	1.369(7)	C(16)-C(17)-C(18)	120.1(4)
C(10)-H(10)	0.9300	C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(11)-C(12)	1.383(5)	C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(11)-H(11)	0.9300	C(17)-C(18)-C(13)	120.9(3)
C(12)-H(12)	0.9300	C(17)-C(18)-H(18)	119.6
C(13)-C(18)	1.380(4)	C(13)-C(18)-H(18)	119.6
C(13)-C(14)	1.385(4)	Co(1)-C(19)-H(19C)	109.5
C(13)-P(1)	1.836(3)	Co(1)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(15)	1.377(5)	H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-H(14)	0.9300	Co(1)-C(19)-H(19A)	109.5
C(15)-C(16)	1.369(6)	H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5
C(15)-H(15)	0.9300	H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5
C(16)-C(17)	1.375(6)	P(2)-C(20)-H(20A)	109.5
C(16)-H(16)	0.9300	P(2)-C(20)-H(20B)	109.5
C(17)-C(18)	1.381(5)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(17)-H(17)	0.9300	P(2)-C(20)-H(20C)	109.5
C(18)-H(18)	0.9300	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(19)-Co(1)	2.019(3)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(19)-H(19C)	0.9600	P(2)-C(21)-H(21A)	109.5
C(19)-H(19B)	0.9600	P(2)-C(21)-H(21B)	109.5
C(19)-H(19A)	0.9600	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(20)-P(2)	1.776(7)	P(2)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-H(20A)	0.9600	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-H(20B)	0.9600	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-H(20C)	0.9600	P(2)-C(22)-H(22A)	109.5

C(21)-P(2)	1.774(7)	P(2)-C(22)-H(22B)	109.5
C(21)-H(21A)	0.9600	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(21)-H(21B)	0.9600	P(2)-C(22)-H(22C)	109.5
C(21)-H(21C)	0.9600	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(22)-P(2)	1.808(5)	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(22)-H(22A)	0.9600	P(3)-C(23)-H(23A)	109.5
C(22)-H(22B)	0.9600	P(3)-C(23)-H(23B)	109.5
C(22)-H(22C)	0.9600	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(23)-P(3)	1.802(5)	P(3)-C(23)-H(23C)	109.5
C(23)-H(23A)	0.9600	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(23)-H(23B)	0.9600	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(23)-H(23C)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24A)	109.5
C(24)-P(3)	1.809(5)	P(3)-C(24)-H(24B)	109.5
C(24)-H(24A)	0.9600	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(24)-H(24B)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24C)	109.5
C(24)-H(24C)	0.9600	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(25)-P(3)	1.817(5)	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(25)-H(25A)	0.9600	P(3)-C(25)-H(25A)	109.5
C(25)-H(25B)	0.9600	P(3)-C(25)-H(25B)	109.5
C(25)-H(25C)	0.9600	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
P(1)-Co(1)	2.1916(9)	P(3)-C(25)-H(25C)	109.5
P(2)-Co(1)	2.2490(10)	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
P(3)-Co(1)	2.2129(10)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
S(1)-Co(1)	2.2631(9)	C(1)-P(1)-C(7)	104.71(14)
C(6)-C(1)-C(2)	119.9(3)	C(1)-P(1)-C(13)	101.05(13)
C(6)-C(1)-P(1)	124.2(2)	C(7)-P(1)-C(13)	103.67(14)
C(2)-C(1)-P(1)	115.8(2)	C(1)-P(1)-Co(1)	109.01(10)
C(1)-C(2)-C(3)	118.1(3)	C(7)-P(1)-Co(1)	120.72(11)
C(1)-C(2)-S(1)	121.1(2)	C(13)-P(1)-Co(1)	115.47(10)
C(3)-C(2)-S(1)	120.7(3)	C(21)-P(2)-C(20)	102.0(6)
C(4)-C(3)-C(2)	120.9(3)	C(21)-P(2)-C(22)	99.0(5)
C(4)-C(3)-H(3)	119.6	C(20)-P(2)-C(22)	98.7(4)
C(2)-C(3)-H(3)	119.6	C(21)-P(2)-Co(1)	116.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.0(3)	C(20)-P(2)-Co(1)	117.6(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.5	C(22)-P(2)-Co(1)	119.7(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.5	C(23)-P(3)-C(24)	100.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.5(3)	C(23)-P(3)-C(25)	101.5(4)
C(6)-C(5)-H(5)	120.8	C(24)-P(3)-C(25)	100.2(3)
C(4)-C(5)-H(5)	120.8	C(23)-P(3)-Co(1)	119.0(2)
C(5)-C(6)-C(1)	121.7(3)	C(24)-P(3)-Co(1)	121.82(19)
C(5)-C(6)-H(6)	119.2	C(25)-P(3)-Co(1)	110.1(2)
C(1)-C(6)-H(6)	119.2	C(2)-S(1)-Co(1)	106.44(11)
C(8)-C(7)-C(12)	117.8(3)	C(19)-Co(1)-P(1)	88.82(10)
C(8)-C(7)-P(1)	120.9(3)	C(19)-Co(1)-P(3)	87.67(11)
C(12)-C(7)-P(1)	121.1(2)	P(1)-Co(1)-P(3)	152.76(4)
C(9)-C(8)-C(7)	121.0(4)	C(19)-Co(1)-P(2)	95.64(12)
C(9)-C(8)-H(8)	119.5	P(1)-Co(1)-P(2)	104.07(4)
C(7)-C(8)-H(8)	119.5	P(3)-Co(1)-P(2)	103.16(4)
C(10)-C(9)-C(8)	120.3(4)	C(19)-Co(1)-S(1)	166.78(12)
C(10)-C(9)-H(9)	119.8	P(1)-Co(1)-S(1)	87.58(3)
C(8)-C(9)-H(9)	119.8	P(3)-Co(1)-S(1)	89.72(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.3(4)	P(2)-Co(1)-S(1)	97.57(4)
C(9)-C(10)-H(10)	119.8		

## 7.6.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	39(2)	37(2)	36(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(2)	47(2)	42(2)	34(2)	-3(1)	1(1)	2(1)
C(3)	61(2)	63(2)	62(2)	-27(2)	2(2)	-6(2)
C(4)	75(3)	59(2)	56(2)	-19(2)	15(2)	5(2)
C(5)	51(2)	59(2)	64(2)	-6(2)	17(2)	7(2)

C(6)	43(2)	51(2)	56(2)	-8(2)	5(2)	0(2)
C(7)	32(2)	52(2)	35(2)	1(1)	-2(1)	2(1)
C(8)	61(2)	64(2)	52(2)	5(2)	-5(2)	14(2)
C(9)	71(3)	95(3)	64(3)	18(2)	-9(2)	26(2)
C(10)	62(3)	133(4)	42(2)	14(3)	-15(2)	12(3)
C(11)	60(2)	103(3)	44(2)	-12(2)	-9(2)	-3(2)
C(12)	45(2)	63(2)	45(2)	-10(2)	-6(1)	-1(2)
C(13)	39(2)	36(2)	39(2)	-4(1)	2(1)	-1(1)
C(14)	41(2)	53(2)	54(2)	3(2)	-3(2)	-8(2)
C(15)	57(2)	53(2)	67(2)	-4(2)	9(2)	-19(2)
C(16)	76(3)	41(2)	67(2)	9(2)	19(2)	-2(2)
C(17)	64(2)	60(2)	68(2)	22(2)	5(2)	10(2)
C(18)	41(2)	61(2)	50(2)	8(2)	-1(1)	0(2)
C(19)	48(2)	52(2)	73(2)	-20(2)	10(2)	-1(2)
C(20)	406(15)	64(4)	119(5)	29(4)	-32(7)	54(6)
C(21)	84(5)	550(20)	338(14)	377(16)	-15(6)	-66(8)
C(22)	197(7)	134(5)	43(2)	14(3)	-11(3)	2(5)
C(23)	45(3)	155(6)	182(7)	-57(5)	-22(3)	-15(3)
C(24)	55(3)	177(6)	110(4)	-39(4)	22(3)	22(3)
C(25)	80(4)	182(7)	128(5)	69(5)	-17(3)	41(4)
P(1)	31(1)	36(1)	32(1)	-3(1)	-1(1)	0(1)
P(2)	64(1)	66(1)	54(1)	23(1)	-3(1)	-9(1)
P(3)	33(1)	80(1)	60(1)	0(1)	0(1)	7(1)
S(1)	39(1)	63(1)	50(1)	-19(1)	-1(1)	-9(1)
Co(1)	31(1)	40(1)	34(1)	0(1)	0(1)	-1(1)

## 7.6.5

### H-Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>)

	x	y	z	U(eq)
H(3)	3576	347	7419	74
H(4)	5542	256	6918	76
H(5)	7090	1142	7431	70
H(6)	6630	2097	8476	60
H(8)	5948	1173	9953	71
H(9)	7250	957	11057	92
H(10)	7613	2048	11976	95
H(11)	6683	3373	11807	83
H(12)	5394	3614	10696	61
H(14)	6582	3684	9291	59
H(15)	7062	4931	8586	71
H(16)	5632	5566	7730	73
H(17)	3685	4973	7612	77
H(18)	3182	3742	8342	61
H(19C)	1648	3618	10516	69
H(19B)	2717	3969	9957	69
H(19A)	3027	3430	10749	69
H(20A)	2543	121	10222	236
H(20B)	3034	167	11130	236
H(20C)	3848	516	10404	236
H(21A)	939	925	11617	391
H(21B)	427	883	10713	391
H(21C)	400	1760	11200	391
H(22A)	3955	1831	11601	149
H(22B)	2882	1395	12098	149
H(22C)	2785	2371	11841	149
H(23A)	-1307	2042	8829	153
H(23B)	-746	1432	9505	153
H(23C)	-144	1477	8627	153
H(24A)	-729	2772	10584	136
H(24B)	-1296	3370	9900	136



H(24C)	-122	3670	10388	136
H(25A)	-569	3608	8493	156
H(25B)	557	3177	8047	156
H(25C)	772	3944	8665	156

## 7.7 Kristallographische Daten von 15a

### 7.7.1 Kristallographische Daten und Datensammlung

Diffraktometer	Oxford Excalibur	
Formel	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> CoP <sub>3</sub> S	
Molmasse	534.46 g/mol	
Temperatur	301(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten	a = 11.663(2) Å	alpha = 90°
	b = 14.409(3) Å	beta = 93.04(1)°
	c = 15.834(3) Å	gamma = 90°
Volumen	2657.2(9) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte	1.336 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.917 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1128	
Kristalldimension	0.50 x 0.50 x 0.40 mm	
Meßbereich Theta	4.12 to 26.37°	
Indexbereich	-14<=h<=10, -17<=k<=17, -19<=l<=19	
Zahl der Reflexe	15437	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5391	
Absorptionskorrektur	keine	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.057	
R-Werte für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1520	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0634, wR2 = 0.1635	

### 7.7.2 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8228(3)	6758(2)	-676(2)	33(1)
C(2)	7332(2)	6146(2)	-895(2)	30(1)
C(3)	7389(3)	5609(2)	-1635(2)	39(1)
C(4)	8313(3)	5684(3)	-2131(2)	49(1)
C(5)	9199(3)	6288(3)	-1918(2)	47(1)
C(6)	9166(3)	6817(3)	-1191(2)	42(1)
C(7)	9496(2)	7307(2)	881(2)	32(1)
C(8)	9739(3)	7864(2)	1578(2)	40(1)
C(9)	10759(3)	7788(3)	2058(2)	52(1)
C(10)	11571(3)	7153(3)	1852(3)	62(1)
C(11)	11356(3)	6603(3)	1152(3)	58(1)
C(12)	10325(3)	6669(3)	672(2)	42(1)
C(13)	8236(2)	8656(2)	-18(2)	34(1)
C(14)	8021(3)	9338(2)	572(2)	43(1)
C(15)	8157(4)	10267(3)	380(3)	56(1)
C(16)	8508(3)	10538(3)	-386(3)	58(1)
C(17)	8691(4)	9880(3)	-981(3)	57(1)
C(18)	8566(3)	8942(3)	-808(2)	47(1)
C(19)	6767(3)	7706(2)	1930(2)	40(1)
C(20)	5024(3)	6517(3)	1429(2)	46(1)
C(21)	8249(4)	4950(3)	881(3)	56(1)

C(22)	8286(4)	5853(3)	2439(3)	59(1)
C(23)	6397(3)	4783(3)	1865(3)	57(1)
C(24)	5655(3)	8393(3)	-827(2)	51(1)
C(25)	3883(3)	7404(3)	-166(3)	63(1)
C(26)	4828(4)	8933(3)	722(3)	54(1)
P(1)	8092(1)	7423(1)	288(1)	27(1)
P(2)	7345(1)	5681(1)	1496(1)	34(1)
P(3)	5282(1)	7897(1)	180(1)	35(1)
S(1)	6149(1)	5988(1)	-283(1)	35(1)
Co(1)	6493(1)	6923(1)	876(1)	28(1)

### 7.7.3 Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

C(1)-C(2)	1.396(4)	C(12)-C(11)-H(11)	119.4
C(1)-C(6)	1.400(4)	C(7)-C(12)-C(11)	120.5(4)
C(1)-P(1)	1.818(3)	C(7)-C(12)-H(12)	119.8
C(2)-C(3)	1.409(4)	C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(2)-S(1)	1.743(3)	C(14)-C(13)-C(18)	117.7(3)
C(3)-C(4)	1.371(5)	C(14)-C(13)-P(1)	118.7(2)
C(3)-H(3)	0.9300	C(18)-C(13)-P(1)	123.6(3)
C(4)-C(5)	1.379(5)	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(3)
C(4)-H(4)	0.9300	C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(5)-C(6)	1.383(5)	C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(5)-H(5)	0.9300	C(16)-C(15)-C(14)	121.2(4)
C(6)-H(6)	0.9300	C(16)-C(15)-H(15)	119.4
C(7)-C(8)	1.381(5)	C(14)-C(15)-H(15)	119.4
C(7)-C(12)	1.387(5)	C(15)-C(16)-C(17)	118.9(4)
C(7)-P(1)	1.852(3)	C(15)-C(16)-H(16)	120.6
C(8)-C(9)	1.381(5)	C(17)-C(16)-H(16)	120.6
C(8)-H(8)	0.9300	C(16)-C(17)-C(18)	121.3(4)
C(9)-C(10)	1.369(6)	C(16)-C(17)-H(17)	119.3
C(9)-H(9)	0.9300	C(18)-C(17)-H(17)	119.3
C(10)-C(11)	1.374(7)	C(17)-C(18)-C(13)	120.1(4)
C(10)-H(10)	0.9300	C(17)-C(18)-H(18)	119.9
C(11)-C(12)	1.391(5)	C(13)-C(18)-H(18)	119.9
C(11)-H(11)	0.9300	Co(1)-C(19)-H(19A)	109.5
C(12)-H(12)	0.9300	Co(1)-C(19)-H(19B)	109.5
C(13)-C(14)	1.388(5)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(13)-C(18)	1.391(5)	Co(1)-C(19)-H(19C)	109.5
C(13)-P(1)	1.852(3)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(14)-C(15)	1.383(5)	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(14)-H(14)	0.9300	Co(1)-C(20)-H(20A)	109.5
C(15)-C(16)	1.359(6)	Co(1)-C(20)-H(20B)	109.5
C(15)-H(15)	0.9300	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(16)-C(17)	1.362(6)	Co(1)-C(20)-H(20C)	109.5
C(16)-H(16)	0.9300	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(17)-C(18)	1.389(6)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(17)-H(17)	0.9300	P(2)-C(21)-H(21A)	109.5
C(18)-H(18)	0.9300	P(2)-C(21)-H(21B)	109.5
C(19)-Co(1)	2.025(3)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(19)-H(19A)	0.9600	P(2)-C(21)-H(21C)	109.5
C(19)-H(19B)	0.9600	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(19)-H(19C)	0.9600	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-Co(1)	2.050(3)	P(2)-C(22)-H(22A)	109.5
C(20)-H(20A)	0.9600	P(2)-C(22)-H(22B)	109.5
C(20)-H(20B)	0.9600	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(20)-H(20C)	0.9600	P(2)-C(22)-H(22C)	109.5
C(21)-P(2)	1.810(4)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(21)-H(21A)	0.9600	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(21)-H(21B)	0.9600	P(2)-C(23)-H(23A)	109.5
C(21)-H(21C)	0.9600	P(2)-C(23)-H(23B)	109.5
C(22)-P(2)	1.823(4)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5

C(22)-H(22A)	0.9600	P(2)-C(23)-H(23C)	109.5
C(22)-H(22B)	0.9600	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(22)-H(22C)	0.9600	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(23)-P(2)	1.819(4)	P(3)-C(24)-H(24A)	109.5
C(23)-H(23A)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24B)	109.5
C(23)-H(23B)	0.9600	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(23)-H(23C)	0.9600	P(3)-C(24)-H(24C)	109.5
C(24)-P(3)	1.821(4)	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(24)-H(24A)	0.9600	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(24)-H(24B)	0.9600	P(3)-C(25)-H(25A)	109.5
C(24)-H(24C)	0.9600	P(3)-C(25)-H(25B)	109.5
C(25)-P(3)	1.836(4)	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(25)-H(25A)	0.9600	P(3)-C(25)-H(25C)	109.5
C(25)-H(25B)	0.9600	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(25)-H(25C)	0.9600	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(26)-P(3)	1.815(4)	P(3)-C(26)-H(26A)	109.5
C(26)-H(26A)	0.9600	P(3)-C(26)-H(26B)	109.5
C(26)-H(26B)	0.9600	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(26)-H(26C)	0.9600	P(3)-C(26)-H(26C)	109.5
P(1)-Co(1)	2.2469(8)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
P(2)-Co(1)	2.2469(9)	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
P(3)-Co(1)	2.2388(9)	C(1)-P(1)-C(13)	105.82(15)
S(1)-Co(1)	2.2944(9)	C(1)-P(1)-C(7)	105.30(14)
		C(13)-P(1)-C(7)	97.47(13)
C(2)-C(1)-C(6)	119.4(3)	C(1)-P(1)-Co(1)	106.90(11)
C(2)-C(1)-P(1)	116.3(2)	C(13)-P(1)-Co(1)	120.32(10)
C(6)-C(1)-P(1)	124.2(3)	C(7)-P(1)-Co(1)	119.49(10)
C(1)-C(2)-C(3)	119.0(3)	C(21)-P(2)-C(23)	98.1(2)
C(1)-C(2)-S(1)	123.3(2)	C(21)-P(2)-C(22)	100.2(2)
C(3)-C(2)-S(1)	117.7(2)	C(23)-P(2)-C(22)	100.5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.5(3)	C(21)-P(2)-Co(1)	119.04(13)
C(4)-C(3)-H(3)	119.8	C(23)-P(2)-Co(1)	116.39(14)
C(2)-C(3)-H(3)	119.8	C(22)-P(2)-Co(1)	118.89(14)
C(3)-C(4)-C(5)	120.7(3)	C(26)-P(3)-C(24)	100.4(2)
C(3)-C(4)-H(4)	119.7	C(26)-P(3)-C(25)	100.5(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.7	C(24)-P(3)-C(25)	98.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	119.9(3)	C(26)-P(3)-Co(1)	118.34(14)
C(4)-C(5)-H(5)	120.0	C(24)-P(3)-Co(1)	120.20(13)
C(6)-C(5)-H(5)	120.0	C(25)-P(3)-Co(1)	115.61(15)
C(5)-C(6)-C(1)	120.5(3)	C(2)-S(1)-Co(1)	104.96(10)
C(5)-C(6)-H(6)	119.7	C(19)-Co(1)-C(20)	84.62(15)
C(1)-C(6)-H(6)	119.7	C(19)-Co(1)-P(3)	97.15(10)
C(8)-C(7)-C(12)	117.4(3)	C(20)-Co(1)-P(3)	82.48(11)
C(8)-C(7)-P(1)	119.4(2)	C(19)-Co(1)-P(1)	93.69(10)
C(12)-C(7)-P(1)	123.2(2)	C(20)-Co(1)-P(1)	177.82(11)
C(7)-C(8)-C(9)	121.8(4)	P(3)-Co(1)-P(1)	96.38(3)
C(7)-C(8)-H(8)	119.1	C(19)-Co(1)-P(2)	92.14(10)
C(9)-C(8)-H(8)	119.1	C(20)-Co(1)-P(2)	86.96(11)
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(4)	P(3)-Co(1)-P(2)	165.20(4)
C(10)-C(9)-H(9)	119.7	P(1)-Co(1)-P(2)	94.49(3)
C(8)-C(9)-H(9)	119.7	C(19)-Co(1)-S(1)	177.57(10)
C(9)-C(10)-C(11)	118.6(3)	C(20)-Co(1)-S(1)	93.41(11)
C(9)-C(10)-H(10)	120.7	P(3)-Co(1)-S(1)	83.98(3)
C(11)-C(10)-H(10)	120.7	P(1)-Co(1)-S(1)	88.32(3)
C(10)-C(11)-C(12)	121.1(4)	P(2)-Co(1)-S(1)	86.33(4)
C(10)-C(11)-H(11)	119.4		

#### 7.7.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	29(1)	42(2)	29(1)	1(1)	1(1)	3(1)
C(2)	28(1)	34(2)	29(1)	2(1)	-2(1)	6(1)
C(3)	40(2)	40(2)	37(2)	-6(1)	-4(1)	2(1)
C(4)	56(2)	55(2)	35(2)	-8(2)	3(2)	13(2)
C(5)	43(2)	65(2)	34(2)	-1(2)	11(1)	6(2)
C(6)	32(2)	55(2)	39(2)	3(1)	7(1)	-1(1)
C(7)	26(1)	33(2)	36(2)	5(1)	-1(1)	-7(1)
C(8)	39(2)	43(2)	38(2)	2(1)	-4(1)	-5(1)
C(9)	49(2)	60(2)	46(2)	6(2)	-15(2)	-19(2)
C(10)	38(2)	79(3)	65(3)	21(2)	-22(2)	-10(2)
C(11)	34(2)	70(3)	69(3)	19(2)	-1(2)	12(2)
C(12)	32(2)	50(2)	44(2)	2(2)	0(1)	1(1)
C(13)	23(1)	37(2)	43(2)	9(1)	-4(1)	-3(1)
C(14)	43(2)	38(2)	48(2)	3(1)	5(2)	0(1)
C(15)	59(2)	37(2)	73(3)	0(2)	7(2)	3(2)
C(16)	48(2)	38(2)	89(3)	18(2)	5(2)	-2(2)
C(17)	55(2)	60(2)	57(2)	27(2)	7(2)	-5(2)
C(18)	48(2)	50(2)	43(2)	7(2)	4(2)	0(2)
C(19)	45(2)	43(2)	33(2)	-1(1)	10(1)	1(1)
C(20)	36(2)	44(2)	58(2)	4(2)	18(2)	-5(1)
C(21)	61(2)	43(2)	64(2)	9(2)	4(2)	22(2)
C(22)	66(3)	57(2)	50(2)	11(2)	-20(2)	-8(2)
C(23)	50(2)	48(2)	72(3)	25(2)	-2(2)	-10(2)
C(24)	41(2)	73(3)	38(2)	7(2)	-1(2)	8(2)
C(25)	28(2)	68(3)	90(3)	2(2)	-10(2)	2(2)
C(26)	57(2)	50(2)	56(2)	-2(2)	5(2)	21(2)
P(1)	24(1)	30(1)	28(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
P(2)	35(1)	33(1)	35(1)	6(1)	-2(1)	-2(1)
P(3)	27(1)	39(1)	39(1)	-1(1)	2(1)	6(1)
S(1)	26(1)	38(1)	40(1)	-6(1)	2(1)	-5(1)
Co(1)	24(1)	29(1)	30(1)	0(1)	4(1)	0(1)

#### 7.7.5 H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(3)	6797	5201	-1788	47
H(4)	8342	5324	-2617	58
H(5)	9817	6339	-2262	56
H(6)	9771	7215	-1042	50
H(8)	9202	8303	1727	48
H(9)	10894	8171	2526	63
H(10)	12254	7094	2178	74
H(11)	11909	6181	996	69
H(12)	10190	6281	207	50
H(14)	7784	9169	1102	52
H(15)	8004	10713	783	68
H(16)	8622	11163	-502	70
H(17)	8905	10063	-1514	69
H(18)	8703	8503	-1222	56
H(19A)	6815	7311	2418	48
H(19B)	6143	8135	1975	48
H(19C)	7472	8044	1895	48
H(20A)	4552	7051	1518	55
H(20B)	5222	6226	1962	55
H(20C)	4611	6086	1065	55
H(21A)	8431	4391	1189	67
H(21B)	8945	5275	773	67

H(21C)	7851	4797	353	67
H(22A)	8982	6149	2285	70
H(22B)	8465	5262	2694	70
H(22C)	7907	6236	2833	70
H(23A)	6840	4334	2190	68
H(23B)	6013	4484	1388	68
H(23C)	5839	5058	2213	68
H(24A)	5081	8835	-1013	61
H(24B)	5696	7908	-1240	61
H(24C)	6387	8697	-759	61
H(25A)	3984	6960	-607	75
H(25B)	3383	7892	-374	75
H(25C)	3550	7103	304	75
H(26A)	4189	9209	408	65
H(26B)	5453	9368	767	65
H(26C)	4604	8771	1278	65

## 7.8 Kristallographische Daten von 18

### 7.8.1 Kristallographische Daten und Datensammlung

Diffraktometer	Oxford Excalibur	
Formel	C22 H26 Ni P2 S	
Molmasse	447.04 g/mol	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P21	
Gitterkonstanten	a = 9.248(7) Å	alpha = 90°
	b = 12.358(8) Å	beta = 98.81(6)°
	c = 19.085(9) Å	gamma = 90°
Volumen	2155.0(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte	1.328 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.148 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	880	
Kristalldimension	0.50 x 0.55 x 0.60 mm	
Meßbereich Theta	5.10 to 24.14°	
Indexbereich	-9<=h<=10, -13<=k<=5, -20<=l<=20	
Zahl der Reflexe	6815	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3173	
Absorptionskorrektur	keine	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.032	
R-Werte für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0767, wR2 = 0.1783	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.1177, wR2 = 0.2021	

### 7.8.2 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>)

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2296(2)	666(2)	4143(1)	58(1)
Ni(2)	2300(3)	1169(2)	-887(1)	59(1)
S(1)	2277(6)	547(5)	5283(2)	72(2)
S(2)	2951(6)	951(5)	248(2)	84(2)
P(1)	1205(5)	2609(4)	-670(2)	55(1)
P(2)	3540(5)	2114(4)	4332(2)	51(1)
P(3)	3371(6)	-314(5)	-1133(3)	72(2)
P(4)	1080(5)	-815(5)	3919(3)	63(2)
C(18)	6300(20)	1451(17)	4765(12)	78(6)

C(9)	3200(30)	5104(19)	3388(11)	93(8)
C(31)	-2970(30)	1770(20)	-433(16)	112(10)
C(38)	2500(40)	5680(30)	-1652(12)	116(11)
C(32)	-3780(40)	2000(30)	-1140(20)	163(17)
C(34)	-1600(30)	2700(20)	-1438(12)	103(9)
C(13)	5333(19)	1904(15)	4203(10)	56(5)
C(16)	8260(30)	1482(19)	4061(16)	98(9)
C(30)	-1470(20)	1920(20)	-294(11)	85(7)
C(27)	1296(19)	3780(20)	596(10)	72(6)
C(28)	1661(19)	2880(19)	269(9)	54(5)
C(3)	3170(20)	1960(20)	6409(10)	74(7)
C(37)	1130(30)	5678(19)	-1465(11)	95(8)
C(19)	2380(20)	808(19)	3118(8)	75(7)
C(39)	3400(30)	4780(30)	-1577(14)	104(9)
C(10)	1730(40)	5150(20)	3183(11)	95(9)
C(41)	1560(20)	1335(17)	-1922(7)	73(6)
C(7)	3000(20)	3348(17)	3848(9)	59(5)
C(12)	1470(20)	3400(20)	3621(10)	69(6)
C(44)	2130(20)	-1460(20)	-1321(15)	113(10)
C(14)	6030(20)	2160(20)	3654(11)	95(8)
C(1)	3616(16)	2454(16)	5250(9)	43(4)
C(23)	2405(19)	2110(20)	645(10)	74(7)
C(40)	2910(20)	3880(20)	-1299(11)	76(7)
C(29)	-762(19)	2428(19)	-818(11)	73(6)
C(36)	760(30)	4713(18)	-1175(10)	85(7)
C(42)	4680(20)	-900(20)	-487(11)	110(9)
C(33)	-3110(40)	2550(30)	-1589(18)	126(11)
C(26)	1680(20)	3920(30)	1342(10)	96(10)
C(17)	7750(20)	1251(17)	4717(13)	84(7)
C(4)	3670(20)	2890(20)	6665(12)	72(6)
C(24)	2734(19)	2170(20)	1404(9)	69(6)
C(5)	4170(20)	3610(20)	6279(11)	70(6)
C(8)	3860(20)	4156(18)	3759(10)	71(6)
C(15)	7390(30)	2000(20)	3528(14)	98(9)
C(6)	4130(20)	3400(20)	5563(12)	74(6)
C(35)	1604(19)	3831(16)	-1082(10)	55(5)
C(11)	850(30)	4310(30)	3311(13)	110(9)
C(2)	3090(20)	1730(18)	5652(10)	69(6)
C(43)	4420(20)	-330(20)	-1880(12)	120(10)
C(25)	2370(20)	3160(20)	1728(13)	93(8)
C(22)	-500(20)	-759(19)	3139(9)	85(7)
C(21)	120(20)	-1400(20)	4606(10)	92(7)
C(20)	2150(20)	-1957(19)	3713(10)	72(7)

### 7.8.3 Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

Ni(1)-C(19)	1.977(15)	C(28)-P(1)-C(29)	104.7(9)
Ni(1)-P(2)	2.128(6)	C(35)-P(1)-Ni(2)	119.4(6)
Ni(1)-P(4)	2.156(6)	C(28)-P(1)-Ni(2)	107.7(8)
Ni(1)-S(1)	2.182(5)	C(29)-P(1)-Ni(2)	111.4(8)
Ni(2)-C(41)	2.000(14)	C(13)-P(2)-C(1)	106.2(8)
Ni(2)-P(1)	2.120(6)	C(13)-P(2)-C(7)	104.3(9)
Ni(2)-P(3)	2.169(6)	C(1)-P(2)-C(7)	105.5(8)
Ni(2)-S(2)	2.175(5)	C(13)-P(2)-Ni(1)	110.7(7)
S(1)-C(2)	1.74(2)	C(1)-P(2)-Ni(1)	107.6(7)
S(2)-C(23)	1.74(2)	C(7)-P(2)-Ni(1)	121.5(7)
P(1)-C(35)	1.77(2)	C(42)-P(3)-C(44)	99.5(13)
P(1)-C(28)	1.808(18)	C(42)-P(3)-C(43)	98.6(11)
P(1)-C(29)	1.811(19)	C(44)-P(3)-C(43)	103.4(13)
P(2)-C(13)	1.733(18)	C(42)-P(3)-Ni(2)	119.2(10)
P(2)-C(1)	1.792(17)	C(44)-P(3)-Ni(2)	113.9(7)
P(2)-C(7)	1.81(2)	C(43)-P(3)-Ni(2)	119.1(9)

P(3)-C(42)	1.75(2)
P(3)-C(44)	1.83(2)
P(3)-C(43)	1.85(2)
P(4)-C(20)	1.80(2)
P(4)-C(21)	1.84(2)
P(4)-C(22)	1.919(17)
C(18)-C(17)	1.38(2)
C(18)-C(13)	1.40(2)
C(9)-C(10)	1.35(3)
C(9)-C(8)	1.46(3)
C(31)-C(30)	1.38(3)
C(31)-C(32)	1.46(4)
C(38)-C(37)	1.37(3)
C(38)-C(39)	1.38(4)
C(32)-C(33)	1.32(4)
C(34)-C(29)	1.35(2)
C(34)-C(33)	1.39(3)
C(13)-C(14)	1.35(3)
C(16)-C(15)	1.36(3)
C(16)-C(17)	1.43(3)
C(30)-C(29)	1.42(3)
C(27)-C(28)	1.34(3)
C(27)-C(26)	1.43(2)
C(28)-C(23)	1.32(3)
C(3)-C(4)	1.30(3)
C(3)-C(2)	1.46(2)
C(37)-C(36)	1.38(3)
C(39)-C(40)	1.34(3)
C(10)-C(11)	1.37(3)
C(7)-C(8)	1.30(2)
C(7)-C(12)	1.42(2)
C(12)-C(11)	1.36(3)
C(14)-C(15)	1.33(3)
C(1)-C(2)	1.32(3)
C(1)-C(6)	1.37(3)
C(23)-C(24)	1.44(2)
C(40)-C(35)	1.34(2)
C(36)-C(35)	1.34(3)
C(26)-C(25)	1.30(3)
C(4)-C(5)	1.29(3)
C(24)-C(25)	1.43(3)
C(5)-C(6)	1.39(2)
C(19)-Ni(1)-P(2)	89.5(6)
C(19)-Ni(1)-P(4)	88.7(6)
P(2)-Ni(1)-P(4)	177.8(2)
C(19)-Ni(1)-S(1)	177.8(6)
P(2)-Ni(1)-S(1)	88.5(2)
P(4)-Ni(1)-S(1)	93.3(2)
C(41)-Ni(2)-P(1)	90.3(6)
C(41)-Ni(2)-P(3)	88.4(6)
P(1)-Ni(2)-P(3)	178.4(2)
C(41)-Ni(2)-S(2)	175.8(6)
P(1)-Ni(2)-S(2)	88.7(2)
P(3)-Ni(2)-S(2)	92.6(3)
C(2)-S(1)-Ni(1)	106.1(8)
C(23)-S(2)-Ni(2)	106.1(8)
C(35)-P(1)-C(28)	104.5(9)
C(35)-P(1)-C(29)	108.0(10)

C(20)-P(4)-C(21)	101.0(10)
C(20)-P(4)-C(22)	103.7(9)
C(21)-P(4)-C(22)	100.2(10)
C(20)-P(4)-Ni(1)	114.9(6)
C(21)-P(4)-Ni(1)	118.9(8)
C(22)-P(4)-Ni(1)	115.7(7)
C(17)-C(18)-C(13)	122(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120(2)
C(30)-C(31)-C(32)	120(3)
C(37)-C(38)-C(39)	123(3)
C(33)-C(32)-C(31)	118(3)
C(29)-C(34)-C(33)	125(2)
C(14)-C(13)-C(18)	111.3(19)
C(14)-C(13)-P(2)	130.9(17)
C(18)-C(13)-P(2)	117.7(15)
C(15)-C(16)-C(17)	121(2)
C(31)-C(30)-C(29)	119(2)
C(28)-C(27)-C(26)	121(2)
C(23)-C(28)-C(27)	119.4(19)
C(23)-C(28)-P(1)	115.5(18)
C(27)-C(28)-P(1)	125.2(18)
C(4)-C(3)-C(2)	120(2)
C(38)-C(37)-C(36)	114(3)
C(40)-C(39)-C(38)	119(3)
C(9)-C(10)-C(11)	121(2)
C(8)-C(7)-C(12)	122(2)
C(8)-C(7)-P(2)	126.0(17)
C(12)-C(7)-P(2)	112.0(16)
C(11)-C(12)-C(7)	120(2)
C(15)-C(14)-C(13)	133(2)
C(2)-C(1)-C(6)	117.5(18)
C(2)-C(1)-P(2)	116.5(16)
C(6)-C(1)-P(2)	126.0(16)
C(28)-C(23)-C(24)	122(2)
C(28)-C(23)-S(2)	121.4(16)
C(24)-C(23)-S(2)	116.6(18)
C(35)-C(40)-C(39)	122(2)
C(34)-C(29)-C(30)	117(2)
C(34)-C(29)-P(1)	122.3(18)
C(30)-C(29)-P(1)	120.4(16)
C(35)-C(36)-C(37)	126(2)
C(32)-C(33)-C(34)	119(3)
C(25)-C(26)-C(27)	120(3)
C(18)-C(17)-C(16)	118(2)
C(5)-C(4)-C(3)	122(2)
C(25)-C(24)-C(23)	117(2)
C(4)-C(5)-C(6)	118(2)
C(7)-C(8)-C(9)	117(2)
C(14)-C(15)-C(16)	114(2)
C(1)-C(6)-C(5)	123(2)
C(36)-C(35)-C(40)	117(2)
C(36)-C(35)-P(1)	126.8(16)
C(40)-C(35)-P(1)	115.7(17)
C(12)-C(11)-C(10)	119(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118(2)
C(1)-C(2)-S(1)	120.6(15)
C(3)-C(2)-S(1)	120.9(19)
C(26)-C(25)-C(24)	120(2)

## 7.8.4

Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	60(2)	61(2)	51(1)	4(1)	5(1)	-3(1)
Ni(2)	62(2)	69(2)	45(1)	3(1)	7(1)	-2(1)
S(1)	90(4)	77(4)	48(3)	10(3)	13(3)	0(4)
S(2)	101(4)	100(6)	49(3)	7(3)	3(3)	14(4)
P(1)	55(3)	65(4)	48(3)	2(3)	15(2)	-4(3)
P(2)	51(3)	52(3)	51(3)	3(3)	10(2)	5(2)
P(3)	61(3)	69(4)	89(4)	1(3)	22(3)	4(3)
P(4)	50(3)	70(4)	68(4)	3(3)	7(3)	-1(3)
C(18)	59(14)	64(15)	108(18)	-15(13)	4(12)	12(12)
C(9)	170(30)	56(16)	56(15)	2(13)	31(16)	29(18)
C(31)	61(16)	110(20)	180(30)	-60(20)	64(17)	-51(16)
C(38)	190(30)	90(30)	74(16)	1(17)	27(18)	-80(30)
C(32)	100(20)	90(20)	260(50)	30(30)	-90(30)	-9(19)
C(34)	85(19)	160(30)	62(15)	-3(17)	-4(14)	-19(18)
C(13)	62(13)	56(14)	48(12)	-9(10)	1(10)	21(10)
C(16)	100(20)	50(16)	160(30)	-38(17)	90(20)	-15(14)
C(30)	83(16)	110(20)	68(14)	-1(14)	35(12)	8(15)
C(27)	55(13)	106(19)	55(14)	-21(13)	5(11)	-12(13)
C(28)	50(12)	87(17)	26(10)	4(11)	12(9)	-11(11)
C(3)	79(15)	100(20)	48(13)	9(13)	19(10)	36(14)
C(37)	170(30)	35(13)	70(15)	15(12)	-13(16)	-36(16)
C(19)	107(15)	92(18)	24(9)	-15(11)	4(9)	-46(14)
C(39)	120(20)	90(20)	100(20)	-40(19)	12(16)	0(20)
C(10)	130(20)	69(19)	68(16)	0(14)	-27(16)	44(18)
C(41)	125(17)	80(16)	11(9)	1(9)	3(9)	37(14)
C(7)	66(14)	72(16)	46(12)	-24(11)	30(11)	4(12)
C(12)	74(16)	66(17)	60(14)	4(12)	-8(11)	-20(13)
C(44)	51(13)	100(20)	190(30)	-69(19)	21(14)	-1(14)
C(14)	75(16)	160(30)	53(13)	-26(15)	18(12)	9(16)
C(1)	30(10)	61(14)	38(10)	3(11)	6(8)	-1(9)
C(23)	39(12)	120(20)	63(15)	25(15)	26(10)	-15(13)
C(40)	70(16)	52(16)	102(18)	16(13)	-2(13)	11(12)
C(29)	44(12)	96(18)	77(15)	12(13)	-2(11)	17(11)
C(36)	140(20)	59(16)	54(13)	-9(12)	0(13)	23(16)
C(42)	68(14)	160(30)	89(17)	25(17)	-26(12)	32(17)
C(33)	110(30)	100(20)	170(30)	10(20)	10(20)	-40(20)
C(26)	30(12)	210(30)	42(13)	-53(16)	0(10)	-19(16)
C(17)	66(15)	52(15)	130(20)	-49(14)	4(13)	5(12)
C(4)	69(15)	73(18)	70(16)	-32(15)	-2(12)	8(13)
C(24)	61(13)	104(19)	46(12)	-5(13)	23(10)	-1(12)
C(5)	51(13)	110(20)	50(14)	-14(14)	-8(10)	-1(13)
C(8)	87(15)	70(16)	58(13)	16(12)	20(11)	-25(14)
C(15)	90(20)	100(20)	110(20)	24(17)	39(16)	29(17)
C(6)	50(12)	100(20)	76(17)	-2(14)	16(11)	15(13)
C(35)	41(11)	55(14)	75(14)	-31(11)	29(10)	3(10)
C(11)	130(20)	110(30)	73(17)	3(18)	-20(16)	-20(20)
C(2)	75(14)	83(16)	49(13)	-7(12)	7(11)	55(13)
C(43)	111(18)	160(30)	96(17)	49(18)	38(15)	58(19)
C(25)	44(14)	140(30)	76(18)	-22(17)	-43(13)	-1(15)
C(22)	99(16)	89(17)	51(12)	-15(12)	-37(11)	-29(14)
C(21)	122(18)	95(19)	68(14)	13(13)	39(13)	14(16)
C(20)	56(12)	96(18)	64(13)	-16(12)	11(10)	-37(12)



## 7.8.5 H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(18)	5955	1280	5184	94
H(9)	3780	5681	3291	112
H(31)	-3468	1525	-76	135
H(38)	2844	6309	-1836	139
H(32)	-4732	1757	-1267	196
H(34)	-1135	2996	-1790	124
H(16)	9197	1272	3998	118
H(30)	-940	1698	135	102
H(27)	782	4326	328	87
H(3)	2868	1439	6709	89
H(37)	507	6272	-1527	114
H(39)	4318	4794	-1717	125
H(10)	1318	5763	2952	114
H(12)	885	2806	3686	82
H(14)	5437	2525	3290	114
H(40)	3502	3263	-1256	91
H(36)	-155	4673	-1032	102
H(33)	-3645	2846	-1998	152
H(26)	1438	4561	1555	115
H(17)	8385	974	5102	101
H(4)	3667	3030	7143	86
H(24)	3163	1592	1673	83
H(5)	4537	4262	6476	84
H(8)	4860	4129	3926	85
H(15)	7711	2229	3113	117
H(6)	4478	3931	5284	89
H(11)	-165	4361	3187	132
H(25)	2622	3255	2214	111

## 7.9 Kristallographische Daten von 16

### 7.9.1 Kristallographische Daten und Datensammlung

Diffraktometer	Oxford Excalibur	
Formel	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> NiP <sub>3</sub> S	
Molmasse	505.18 g/mol	
Temperatur	301(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 9.2370(10) Å	alpha = 71.37(1)°
	b = 11.7750(10) Å	beta = 80.02(1)°
	c = 13.0260(10) Å	gamma = 82.48(1)°
Volumen	21317.9(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte	1.237 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.006 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	532	
Kristalldimension	0.50 x 0.36 x 0.02 mm	
Meßbereich Theta	4.14 to 26.37°	
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Zahl der Reflexe	8836	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5274	
Absorptionskorrektur	keine	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.071	

R-Werte für  $[I > 2\sigma(I)]$   
R-Werte für alle Daten

R1 = 0.0485, wR2 = 0.1319  
R1 = 0.0558, wR2 = 0.1409

## 7.9.2 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6646(3)	4743(2)	2614(2)	35(1)
C(2)	7762(3)	4882(2)	1703(2)	37(1)
C(3)	8396(3)	5984(3)	1271(3)	49(1)
C(4)	7943(4)	6901(3)	1711(3)	57(1)
C(5)	6813(4)	6771(3)	2598(3)	56(1)
C(6)	6174(3)	5703(3)	3022(2)	46(1)
C(7)	3899(3)	3684(2)	3318(2)	38(1)
C(8)	3055(3)	3665(3)	4308(3)	57(1)
C(9)	1545(4)	4018(4)	4344(4)	75(1)
C(10)	887(4)	4389(4)	3428(4)	71(1)
C(11)	1702(4)	4407(4)	2446(4)	76(1)
C(12)	3197(3)	4039(4)	2398(3)	60(1)
C(13)	6266(3)	2656(3)	4543(2)	37(1)
C(14)	7035(3)	3224(3)	5047(2)	48(1)
C(15)	7328(4)	2650(4)	6110(3)	64(1)
C(16)	6870(4)	1533(4)	6670(3)	66(1)
C(17)	6130(5)	960(4)	6185(3)	68(1)
C(18)	5839(4)	1512(3)	5120(3)	54(1)
C(19)	9869(5)	1331(5)	3483(5)	92(2)
C(20)	10180(6)	734(6)	1538(5)	125(3)
C(21)	8436(7)	-580(4)	3426(6)	122(2)
P(1)	5890(1)	3288(1)	3129(1)	32(1)
P(2)	8772(1)	957(1)	2628(1)	53(1)
P(3)	6027(1)	2062(1)	681(1)	70(1)
S(1)	8327(1)	3745(1)	1098(1)	50(1)
Ni(1)	6902(1)	2258(1)	2063(1)	38(1)
C(22)	4082(11)	1614(12)	976(8)	108(4)
C(23)	5660(20)	3392(14)	-412(11)	174(12)
C(24)	6860(20)	990(30)	90(20)	256(18)
C(22A)	5880(80)	510(40)	800(20)	350(50)
C(23A)	4910(50)	3040(50)	-30(30)	380(40)
C(24A)	7570(20)	2240(20)	-566(11)	121(7)

## 7.9.3 Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ )

C(1)-C(6)	1.387(4)	C(14)-C(13)-P(1)	123.9(2)
C(1)-C(2)	1.412(4)	C(15)-C(14)-C(13)	119.8(3)
C(1)-P(1)	1.814(3)	C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(2)-C(3)	1.401(4)	C(13)-C(14)-H(14)	120.1
C(2)-S(1)	1.742(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.7(3)
C(3)-C(4)	1.366(5)	C(16)-C(15)-H(15)	119.7
C(3)-H(3)	0.9300	C(14)-C(15)-H(15)	119.7
C(4)-C(5)	1.399(5)	C(17)-C(16)-C(15)	120.2(3)
C(4)-H(4)	0.9300	C(17)-C(16)-H(16)	119.9
C(5)-C(6)	1.369(5)	C(15)-C(16)-H(16)	119.9
C(5)-H(5)	0.9300	C(16)-C(17)-C(18)	120.1(4)
C(6)-H(6)	0.9300	C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(7)-C(8)	1.381(4)	C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(7)-C(12)	1.383(4)	C(13)-C(18)-C(17)	120.8(3)
C(7)-P(1)	1.831(3)	C(13)-C(18)-H(18)	119.6
C(8)-C(9)	1.399(5)	C(17)-C(18)-H(18)	119.6
C(8)-H(8)	0.9300	P(2)-C(19)-H(19A)	109.5
C(9)-C(10)	1.354(6)	P(2)-C(19)-H(19B)	109.5

C(9)-H(9)	0.9300	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(10)-C(11)	1.362(6)	P(2)-C(19)-H(19C)	109.5
C(10)-H(10)	0.9300	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(11)-C(12)	1.389(5)	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(11)-H(11)	0.9300	P(2)-C(20)-H(20A)	109.5
C(12)-H(12)	0.9300	P(2)-C(20)-H(20B)	109.4
C(13)-C(18)	1.387(4)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(13)-C(14)	1.395(4)	P(2)-C(20)-H(20C)	109.5
C(13)-P(1)	1.828(3)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(14)-C(15)	1.391(5)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(14)-H(14)	0.9300	P(2)-C(21)-H(21C)	109.5
C(15)-C(16)	1.366(6)	P(2)-C(21)-H(21B)	109.5
C(15)-H(15)	0.9300	H(21C)-C(21)-H(21B)	109.5
C(16)-C(17)	1.364(6)	P(2)-C(21)-H(21A)	109.4
C(16)-H(16)	0.9300	H(21C)-C(21)-H(21A)	109.5
C(17)-C(18)	1.389(5)	H(21B)-C(21)-H(21A)	109.5
C(17)-H(17)	0.9300	C(1)-P(1)-C(13)	105.89(12)
C(18)-H(18)	0.9300	C(1)-P(1)-C(7)	102.91(12)
C(19)-P(2)	1.811(4)	C(13)-P(1)-C(7)	101.88(12)
C(19)-H(19A)	0.9600	C(1)-P(1)-Ni(1)	107.51(9)
C(19)-H(19B)	0.9600	C(13)-P(1)-Ni(1)	114.79(9)
C(19)-H(19C)	0.9600	C(7)-P(1)-Ni(1)	122.27(9)
C(20)-P(2)	1.812(5)	C(19)-P(2)-C(21)	100.3(3)
C(20)-H(20A)	0.9600	C(19)-P(2)-C(20)	101.1(3)
C(20)-H(20B)	0.9600	C(21)-P(2)-C(20)	101.5(3)
C(20)-H(20C)	0.9600	C(19)-P(2)-Ni(1)	116.87(15)
C(21)-P(2)	1.813(5)	C(21)-P(2)-Ni(1)	119.75(19)
C(21)-H(21C)	0.9600	C(20)-P(2)-Ni(1)	114.41(18)
C(21)-H(21B)	0.9600	C(23A)-P(3)-C(24)	114.4(12)
C(21)-H(21A)	0.9600	C(23A)-P(3)-C(22A)	116(2)
P(1)-Ni(1)	2.1457(8)	C(24)-P(3)-C(22A)	40.5(16)
P(2)-Ni(1)	2.2142(9)	C(23A)-P(3)-C(23)	28(2)
P(3)-C(23A)	1.61(2)	C(24)-P(3)-C(23)	106.8(12)
P(3)-C(24)	1.715(11)	C(22A)-P(3)-C(23)	129.4(14)
P(3)-C(22A)	1.80(3)	C(23A)-P(3)-C(22)	67(2)
P(3)-C(23)	1.790(12)	C(24)-P(3)-C(22)	98.8(9)
P(3)-C(22)	1.880(8)	C(22A)-P(3)-C(22)	66(2)
P(3)-C(24A)	1.943(15)	C(23)-P(3)-C(22)	94.3(7)
P(3)-Ni(1)	2.1823(10)	C(23A)-P(3)-C(24A)	92.5(16)
S(1)-Ni(1)	2.2368(9)	C(24)-P(3)-C(24A)	51.7(11)
Ni(1)-H(1)	1.50(3)	C(22A)-P(3)-C(24A)	92.1(16)
C(22)-H(22A)	0.9600	C(23)-P(3)-C(24A)	68.6(9)
C(22)-H(22B)	0.9600	C(22)-P(3)-C(24A)	134.1(5)
C(22)-H(22C)	0.9600	C(23A)-P(3)-Ni(1)	124.7(12)
C(23)-H(23A)	0.9600	C(24)-P(3)-Ni(1)	119.1(5)
C(23)-H(23B)	0.9600	C(22A)-P(3)-Ni(1)	112.5(14)
C(23)-H(23C)	0.9600	C(23)-P(3)-Ni(1)	118.0(5)
C(24)-H(24A)	0.9600	C(22)-P(3)-Ni(1)	115.6(3)
C(24)-H(24B)	0.9600	C(24A)-P(3)-Ni(1)	109.9(5)
C(24)-H(24C)	0.9600	C(2)-S(1)-Ni(1)	104.44(10)
C(22A)-H(22D)	0.9600	P(1)-Ni(1)-P(3)	127.15(4)
C(22A)-H(22E)	0.9600	P(1)-Ni(1)-P(2)	116.05(3)
C(22A)-H(22F)	0.9600	P(3)-Ni(1)-P(2)	115.40(4)
C(23A)-H(23D)	0.9600	P(1)-Ni(1)-S(1)	90.59(3)
C(23A)-H(23E)	0.9600	P(3)-Ni(1)-S(1)	96.82(4)
C(23A)-H(23F)	0.9600	P(2)-Ni(1)-S(1)	94.43(4)
C(24A)-H(24D)	0.9600	P(1)-Ni(1)-H(1)	87.5(12)
C(24A)-H(24E)	0.9600	P(3)-Ni(1)-H(1)	85.5(12)
C(24A)-H(24F)	0.9600	P(2)-Ni(1)-H(1)	85.1(12)
C(6)-C(1)-C(2)	119.7(2)	S(1)-Ni(1)-H(1)	177.6(12)
C(6)-C(1)-P(1)	125.0(2)	P(3)-C(22)-H(22A)	109.1
C(2)-C(1)-P(1)	115.26(19)	P(3)-C(22)-H(22B)	109.9
C(3)-C(2)-C(1)	118.0(2)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5

C(3)-C(2)-S(1)	120.0(2)	P(3)-C(22)-H(22C)	109.5
C(1)-C(2)-S(1)	122.1(2)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	121.1(3)	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.4	P(3)-C(23)-H(23A)	109.1
C(2)-C(3)-H(3)	119.4	P(3)-C(23)-H(23B)	110.1
C(3)-C(4)-C(5)	120.8(3)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4)	119.6	P(3)-C(23)-H(23C)	109.2
C(5)-C(4)-H(4)	119.6	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	118.8(3)	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	120.6	P(3)-C(24)-H(24A)	108.1
C(4)-C(5)-H(5)	120.6	P(3)-C(24)-H(24B)	110.6
C(5)-C(6)-C(1)	121.7(3)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	119.2	P(3)-C(24)-H(24C)	109.7
C(1)-C(6)-H(6)	119.2	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(8)-C(7)-C(12)	117.9(3)	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(8)-C(7)-P(1)	124.8(2)	P(3)-C(22A)-H(22D)	106.9
C(12)-C(7)-P(1)	117.3(2)	P(3)-C(22A)-H(22E)	112.6
C(7)-C(8)-C(9)	119.5(3)	H(22D)-C(22A)-H(22E)	109.5
C(7)-C(8)-H(8)	120.2	P(3)-C(22A)-H(22F)	108.9
C(9)-C(8)-H(8)	120.2	H(22D)-C(22A)-H(22F)	109.5
C(10)-C(9)-C(8)	121.6(4)	H(22E)-C(22A)-H(22F)	109.5
C(10)-C(9)-H(9)	119.2	P(3)-C(23A)-H(23D)	106.3
C(8)-C(9)-H(9)	119.2	P(3)-C(23A)-H(23E)	110.9
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(3)	H(23D)-C(23A)-H(23E)	109.5
C(9)-C(10)-H(10)	120.2	P(3)-C(23A)-H(23F)	111.2
C(11)-C(10)-H(10)	120.2	H(23D)-C(23A)-H(23F)	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	119.6(4)	H(23E)-C(23A)-H(23F)	109.5
C(10)-C(11)-H(11)	120.2	P(3)-C(24A)-H(24D)	108.9
C(12)-C(11)-H(11)	120.2	P(3)-C(24A)-H(24E)	110.0
C(7)-C(12)-C(11)	121.7(3)	H(24D)-C(24A)-H(24E)	109.5
C(7)-C(12)-H(12)	119.1	P(3)-C(24A)-H(24F)	109.5
C(11)-C(12)-H(12)	119.1	H(24D)-C(24A)-H(24F)	109.5
C(18)-C(13)-C(14)	118.4(3)	H(24E)-C(24A)-H(24F)	109.5
C(18)-C(13)-P(1)	117.6(2)		

#### 7.9.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	32(1)	39(1)	32(1)	-10(1)	-6(1)	-2(1)
C(2)	34(1)	40(1)	38(1)	-13(1)	-10(1)	0(1)
C(3)	41(2)	52(2)	47(2)	-8(1)	2(1)	-11(1)
C(4)	59(2)	48(2)	61(2)	-9(2)	-3(2)	-17(2)
C(5)	67(2)	44(2)	61(2)	-22(2)	-3(2)	-7(1)
C(6)	52(2)	47(2)	39(2)	-18(1)	0(1)	-3(1)
C(7)	31(1)	40(1)	41(1)	-12(1)	-3(1)	-4(1)
C(8)	39(2)	83(2)	50(2)	-27(2)	-1(1)	5(2)
C(9)	43(2)	104(3)	77(3)	-40(2)	14(2)	1(2)
C(10)	30(2)	86(3)	98(3)	-32(2)	-7(2)	0(2)
C(11)	41(2)	107(3)	75(3)	-21(2)	-21(2)	7(2)
C(12)	40(2)	87(3)	50(2)	-20(2)	-5(1)	3(2)
C(13)	32(1)	46(2)	32(1)	-13(1)	1(1)	-1(1)
C(14)	46(2)	58(2)	41(2)	-15(1)	-8(1)	-4(1)
C(15)	62(2)	87(3)	50(2)	-25(2)	-24(2)	3(2)
C(16)	72(2)	78(3)	36(2)	-5(2)	-15(2)	12(2)
C(17)	89(3)	56(2)	44(2)	1(2)	-6(2)	-1(2)
C(18)	66(2)	52(2)	40(2)	-8(1)	-7(1)	-10(2)
C(19)	73(3)	92(3)	128(4)	-48(3)	-51(3)	19(2)
C(20)	86(3)	176(6)	92(4)	-47(4)	-3(3)	69(4)
C(21)	110(4)	45(2)	196(7)	-6(3)	-48(4)	3(2)
P(1)	29(1)	38(1)	29(1)	-11(1)	-1(1)	-3(1)
P(2)	49(1)	49(1)	63(1)	-21(1)	-12(1)	9(1)
P(3)	101(1)	72(1)	51(1)	-25(1)	-26(1)	-19(1)

S(1)	47(1)	57(1)	46(1)	-24(1)	16(1)	-10(1)
Ni(1)	38(1)	43(1)	36(1)	-16(1)	-3(1)	-2(1)
C(22)	126(8)	141(9)	77(6)	-22(6)	-47(5)	-69(7)
C(23)	280(30)	151(13)	84(8)	52(9)	-106(12)	-121(17)
C(24)	177(15)	410(40)	350(30)	-350(30)	-154(19)	150(20)
C(22A)	780(140)	230(40)	112(17)	-70(20)	-10(40)	-340(70)
C(23A)	330(40)	690(80)	210(30)	-340(50)	-240(30)	390(50)
C(24A)	161(14)	181(18)	55(7)	-77(10)	-4(8)	-40(13)

### 7.9.5 H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5950(30)	1270(30)	2750(30)	46
H(3)	9139	6093	675	58
H(4)	8391	7621	1418	69
H(5)	6501	7399	2893	67
H(6)	5405	5618	3599	55
H(8)	3487	3418	4946	68
H(9)	980	3998	5013	90
H(10)	-115	4631	3469	85
H(11)	1259	4664	1813	91
H(12)	3740	4031	1728	72
H(14)	7350	3985	4672	57
H(15)	7841	3030	6444	77
H(16)	7062	1161	7384	79
H(17)	5822	199	6569	81
H(18)	5351	1111	4789	64
H(19A)	10362	2040	3069	110
H(19B)	10587	675	3730	110
H(19C)	9238	1478	4103	110
H(20A)	10892	96	1839	150
H(20B)	10661	1461	1181	150
H(20C)	9733	525	1017	150
H(21C)	7849	-901	3060	146
H(21B)	7920	-596	4136	146
H(21A)	9359	-1057	3503	146
H(22A)	3425	2231	1184	130
H(22B)	4012	872	1562	130
H(22C)	3815	1511	333	130
H(23A)	6568	3727	-783	209
H(23B)	5035	3969	-122	209
H(23C)	5169	3194	-919	209
H(24A)	6854	212	636	308
H(24B)	7853	1165	-215	308
H(24C)	6322	983	-478	308
H(22D)	4913	289	1147	414
H(22E)	6602	10	1231	414
H(22F)	6056	412	84	414
H(23D)	5409	3750	-443	455
H(23E)	4078	3253	446	455
H(23F)	4575	2713	-527	455
H(24D)	8340	1605	-388	146
H(24E)	7967	3001	-746	146
H(24F)	7167	2190	-1182	146

## Lebenslauf

Name	Markus Frey
Geboren	10.04.1974 in Lampertheim
Eltern	Georg Frey (Fleischermeister) Josefina Frey, geb. Schön (Verwaltungsangestellte)
Familienstand	ledig
1980 – 1984	Schillerschule Lampertheim
1984 – 1990	Starkenburg-Gymnasium Heppenheim
1990 – 1993	Lessing-Gymnasium Lampertheim, Abitur
1993 – 1994	Wehrdienst, Entlassung im Dienstgrad eines Obergefreiten
Oktober 1994	Aufnahme des Chemiestudiums an der Technischen Hochschule Darmstadt Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H.-F. Klein Thema: <i>Zur Darstellung von P-heterocyclischen Carbenen als <math>\sigma</math>-Donor- und <math>\pi</math>-Akzeptorliganden</i>
2001 – 2005	Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. H.-F. Klein Thema: <i>Darstellung, Reaktionen und Eigenschaften von 2-(Diphenylphosphino)thiophenolato-Komplexen des Eisens, Cobalts und Nickels</i>
2001 –	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Anorganische Chemie I zur Betreuung von Grund- und Fortgeschrittenen-Praktika

**Markus Frey**  
**Am Graben 12**

**Lampertheim, den 30. Mai 2005**

**68623 Lampertheim**

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

M. Frey

**Markus Frey**  
**Am Graben 12**

**Lampertheim, den 30. Mai 2005**

**68623 Lampertheim**

## Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

M. Frey